506.46
A185
91
15
56596
Annal
83

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XX: 5.º DE LA 2.ª SERIE

(4 parte)

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
276646
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE LA IGLESIA
1922

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Artículo 117 de los Estatutos de la Academia

«*La Academia no adopta ni rehusa las opiniones de sus individuos; cada autor es responsable de lo que contengan sus escritos.*»

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XX

QUINTO DE LA 2.ª SERIE

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE LA IGLESIA
1922

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

ACADÉMICOS DE NÚMERO

Excmo. Sr. D. Amós Salvador y Rodrigáñez, *Presidente.*
Carrera de San Jerónimo, 53.

Sr. D. Joaquín González Hidalgo, *Vicepresidente.*
Carmen, 6 y 8.

Excmo. Sr. D. Daniel de Cortázar.
Velázquez, 16.

Excmo. Sr. D. José Rodríguez Carracido, *Bibliotecario.*
Fernando VI, 10, pral.

Excmo. Sr. D. José M.ª de Madariaga, *Secretario.*
Valverde, 26.

Excmo. Sr. D. Juan Navarro Reverter.
Barquillo, 15.

Excmo. Sr. D. Santiago Ramón y Cajal.
Alfonso XII, 72.

Excmo. Sr. D. José Muñoz del Castillo.
Quintana, 38.

Excmo. Sr. D. Leonardo de Torres y Quevedo.
Válgame Dios, 3.

Ilmo. Sr. D. José Rodríguez Mourelo, *Vicesecretario.*
Piamonte, 14.

Excmo. Sr. D. José Marvá y Mayer.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 3.

Excmo. Sr. D. Rafael Sánchez Lozano.
Génova, 21.

Ilmo. Sr. D. Nicolás de Ugarte y Gutiérrez.
Plaza de la Antigua, 1, Guadalajara.

Excmo. Sr. D. Gustavo Fernández Bastos, *Contador*.
Claudio Coello, 30 y 32.

Sr. D. Miguel Vegas.
Pez, 1.

Sr. D. Blas Cabrera.
Paseo de Martínez Campos, 1.

Sr. D. Enrique Hauser, *Tesorero*.
Zorrilla, 33.

Excmo. Sr. D. José Casares.
Plaza de Santa Catalina de los Donados, 2.

Sr. D. Luis Octavio de Toledo.
Velázquez, 28

Sr. D. Ignacio González Martí.
Hernán Cortés, 7.

Excmo. Sr. D. Joaquín María Castellarnau.
Velázquez, 11.

Sr. D. Augusto Krahe
Moreto, 7.

Excmo. Sr. D. Pedro de Avila y Zumarán.
Travesía de la Ballesta, 8.

Ilmo. Sr. D. Ignacio Bolívar.
Paseo de Martínez Campos, 17.

Excmo. Sr. D. Bernardo Mateo Sagasta.
San Marcos, 39.

Excmo. Sr. D. Ricardo Aranaz Izaguirre.
Lagasca, 38.

Sr. D. Cecilio Jiménez Rueda.
San Bernardo, 87.

Sr. D. Obdulio Fernández y Rodríguez.
Fuencarral, 51 duplicado.

Excmo. Sr. D. Juan Manuel de Zafra.
Alcalá, 83.

Sr. D. José M.ª Torroja.
Bailén, 9, 1.º

Sr. D. Antonio Vela Herranz.
Observatorio Astronómico.

Sr. D. Julio Rey Pastor.
Marqués de Urquijo, 38.

Excmo. Sr. D. Amalio Gimeno, electo.
Zurbano, 56, hotel.

Ilmo. Sr. D. Florentino Azpeitia y Moro, electo.
Príncipe de Vergara, 23.

Sr. D. Eduardo Hernández Pacheco, electo.
Eloy Gonzalo, 13, pral. dcha.

Sr. D. Ricardo García Mercet, electo.
Glorieta de Quevedo, 10. pral.

La Academia está constituída en tres Secciones:

1.ª Ciencias exactas.—Sres. Navarro Reverter, *Presidente;* Torroja, *Secretario;* Torres Quevedo, Ugarte, Fernández Bastos, Vegas, Octavio de Toledo, Krahe, Jiménez Rueda, Zafra, Vela y Rey Pastor.

2.ª Ciencias físicas.—Sres. Rodríguez Carracido, *Presidente;* Rodríguez Mourelo, *Secretario;* Salvador, Muñoz del Castillo, Madariaga, Marvá, Cabrera, Hauser, Casares, González Martí, Aranaz y Fernández y Rodríguez.

3.ª Ciencias naturales.—Sres. González Hidalgo, *Presidente;* Bolívar, *Secretario;* Cortázar, Ramón y Cajal, Sánchez Lozano, Gómez Ocaña, Castellarnau, Ávila y Sagasta, Gimeno (electo), Azpeitia (electo), Hernández Pacheco (electo) y García Mercet (electo).

ACADÉMICOS CORRESPONSALES NACIONALES

Sr. D. Eduardo Boscá y Casanoves. Valencia.
Sr. D. Zoel García de Galdeano. Zaragoza.
Sr. D. Eduardo J. Navarro. Málaga.
Excmo. Sr. D. Joaquín de Vargas y Aguirre. Salamanca.
Excmo. Sr. D. José J. Landerer. Valencia.
Sr. D. José Eugenio Ribera. Madrid.
Sr. D. Eugenio Mascareñas. Barcelona.
Sr. D. Tomás Escriche y Mieg. Barcelona.
Sr. D. Bernabé Dorronsoro. Granada.
Sr. D. Esteban Terradas. Barcelona.
Sr. D. Ventura Reyes Prósper. Toledo.
R. P. Longinos Navás, S. J. Zaragoza.
Sr. D. José M.ª Plans y Freire. Madrid.
Sr. D. Domingo de Orueta. Madrid.
Sr. D. Gonzalo Brañas. La Coruña.
Sr. D. Antonio de Gregorio Rocasolano. Zaragoza.
Sr. D. Antonio Torroja y Miret. Barcelona.
Sr. D. Pedro González Quijano. Jerez.
Sr. D. Manuel Velasco de Pando. Sevilla.

ACADÉMICOS CORRESPONSALES EXTRANJEROS

Barrois (Ch.) Lille.
Hoonholtz, Barón de Teffé (A. L. de) Rio Janeiro (?).
Gomes Texeira (F.) Porto.
Príncipe de Mónaco (S. A. el) Mónaco.
Arata (P. N.) Buenos Aires.
Carvallo (M.) París.
Eneström (G.) Estocolmo.
Ferreira da Silva (A. J.) Porto.
Brocard (H.) Bar-le-Duc.
Ocagne (M d') París.
Romiti (G.) Pisa.
Wettstein Ritter von Westersheim (R.) Viena.

Engler (A.) Berlín.
Guedes de Quiroz, Conde de Foz (G.) Lisboa.
Arrhenius (S.) Estocolmo.
Castanheira das Neves (J.) Lisboa.
Pilsbry (E.) Filadelfia.
Porter (C. E.) Santiago de Chile.
Herrero Ducloux (E.) La Plata (República Argentina).
Urbain (G.) París.
Moureu (C.) París.
Guye (F. A.) Ginebra.
Capellini (J.) Bolonia.
Sabatier (P.) Toulousse.
Campbell (G. W.) Mount Hamilton (California).
Damianovich (H.) Buenos Aires.
Isaac Corral (F.) Habana.
Miranda da Costa Lobo (F.) Coimbra.
Zeeman (P.) Amsterdam.

Estudio crítico de las medidas modernas, acerca de la densidad del oxígeno

por

E. MOLES

(Presentado por B. Cabrera en 8 de febrero de 1922)

El oxígeno es la base de nuestro sistema actual de pesos atómicos relativos. Creemos innecesario encarecer la importancia que para el químico encierra el conocimiento exacto de las constantes físico-químicas de dicho elemento, sobre todo la densidad absoluta o peso del litro normal. Esta constante constituye un elemento indispensable para el cálculo del peso atómico del hidrógeno a partir de la síntesis del agua en volumen, y es, además, el patrón de referencia directa en todas las determinaciones de pesos moleculares y atómicos, basados en la medida de las densidades gaseosas.

Por este motivo la medida de la densidad del oxígeno ha sido llevada a cabo numerosas veces por diferentes investigadores y siguiendo métodos diferentes.

En el transcurso de las determinaciones de la densidad del fluoruro de metilo y del peso atómico del fluor, hechas por Moles y Batuecas, se practicaron asimismo algunas determinaciones de la densidad del oxígeno que sirvieran de control de los resultados obtenidos y de las correcciones introducidas. Estas medidas de control, en número de 14, dan, después de hechas todas las correcciones necesarias, para el litro normal de oxígeno el valor medio

$$L_0 = 1.42883.$$

El gas se preparó por descomposición del permanganato potásico, método que se ha considerado como preferible a los demás, con todas las modificaciones y perfeccionamientos introducidos recientemente por los diferentes autores. El valor anterior difiere del aceptado como más probable (1)

$$L_0 = 1.42905$$

(1) V. Germann. *J. Chim. Phys,* t. 12, pág. 90, 1914.

de $1,5 \times 10^{-4}$. A nuestro modo de ver, esta diferencia no puede explicarse por los errores experimentales, ni tampoco podría explicarse por diferencias en los valores de las constantes utilizadas en los cálculos. En nuestras experiencias llevadas a cabo en Madrid hemos variado todo lo posible las condiciones, de modo que ha sido posible eliminar los errores sistemáticos. Por otra parte, se da el caso de que en otras determinaciones de densidades gaseosas las medidas de diferentes autores concuerdan perfectamente a 1 : 10.000 (1).

Estas consideraciones nos han inducido a revisar la cuestión con detenimiento, empezando por el estudio sistemático de todas las medidas modernas de la densidad, para las que se dispone de los datos parciales necesarios. Y como complemento a este estudio hemos llevado a cabo con el Dr. F. González la revisión experimental determinando la densidad en muestras de oxígeno preparado por métodos químicos lo más diversos posible.

En esta Memoria consignamos los resultados de la primera parte de dicho trabajo, resultados que juzgamos de gran interés, bajo diferentes aspectos, y que constituyen una contribución definitiva para la determinación del valor más exacto de la densidad del oxígeno. Esta revisión era tanto más de desear, por cuanto es frecuentísimo ver que se aceptan los resultados consignados por los autores sin tener en cuenta su verdadera significación. Incluso en las tablas de constantes, y en obras como las *Recalculations of Atomics Weigths* de Clarke, no se discuten dichos datos o bien se les resume de modo totalmente arbitrario (2).

---

(1) V. Guye, *J. Chim. Phys.* t. 5, pág. 203, 1907.

(2) Por regla general, los resultados indicados en las Memorias son aceptados sin discusión, aun en los tratados especiales (véase, por ejemplo, *Recalculations*, de Clarke, 1910), o bien se resumen de una manera arbitraria, como ocurre en las *Tablas* de Landolt-Börnstein, 4.ª ed., pág. 148 (1912), donde se consigna para el litro de oxígeno a 0° y 760 mm. a la latitud de 45° y al nivel del mar, la siguiente tabla de valores *a*, a la derecha de los cuales nosotros damos los valores verdaderos que se deducen de las Memorias originales, *b*.

	a	b
Regnault	1.4296	1.4293
Morley	1.4290	1.4290
Rayleigh	1.4292	1.4290
Leduc	1.4292	1.4288
Gray	1.4288	1.4289
Guye y Pintza	1.4292	1.4292

El último valor se debe a Jaquerod y Pintza y no a Guye.

Los cálculos de las Memorias estudiadas los hemos efectuado de modo uniforme a fin de que resultaran comparables entre sí todas las medidas. Para ello se han admitido las constantes auxiliares siguientes (1):

Densidad del agua a 0º	0,999868	
Coeficiente de dilatación del mercurio β	0,0001818	
Idem íd. del vidrio:		
lineal β_1	0,000008	
cúbico β_2	0,000028	
Idem de dilatación del O a volumen constante.	0,003671	
Idem de dilatación del hidrógeno a volumen constante	0,003662	
Intensidad de la gravedad a 45º y al nivel del mar.	980,616	c. g. s.
Idem normal convencional	980,665	»

A continuación indicamos los nombres de los autores cuyas Memorias se utilizaron al hacer el estudio crítico, por orden cronológico:

Regnault, 1845.
Von Jolly, 1879.
Rayleigh, 1893.
Morley, 1895.
Thomsen, 1896.
Leduc, 1898.
Jaquerod y Pintza, 1904.
Gray, 1905.
Jaquerod y Tourpaian, 1911.
Bruylants y Bytebier, 1912.
Germann, 1913.
Scheuer, 1914.
Moles y Batuecas, 1920.

REGNAULT.—(*Mém. de l'Ac. de Sciences, de l'Institut de France*, tomo 21, pág. 143, 1847).—Las densidades gaseosas determinadas por este célebre físico gozaron de gran crédito durante muchos años. A par-

---

(1) Los valores auxiliares los hemos tomado del *Recceuil de Constantes de la Société de Physique* (1913), de las *Tabellen* de Landolt-Börnstein-Roth, cuarta edición (1912), y de las *Wärmetabellen* del P. T. Reichsanstalt, publicadas por Holborn, Scheel y Henning (1919). Se observará que β_2 no es el triplo de β_1, según la relación usual; el valor de β_1 es identico a la media de los resumidos por Guillaume en las tablas francesas, y es también el hallado para las escalas de vidrio usadas en el laboratorio Guye; el valor de β_2 está tomado de las determinaciones experimentales de Morley y de Jaquerod y Tourpaian.

tir de los trabajos de Rayleigh se impuso una rectificación; no obstante, a pesar de los esfuerzos de Crafts, no fué posible la corrección exacta de los resultados por la contracción del matraz vacío empleado. En lo que respecta al oxígeno, Regnault efectuó sólo cuatro determinaciones, de las que la primera conduce a $L = 1{,}42906$ (sin corregir de contracción), y las otras tres, concordantes, a $L_0 = 1.42956$. Además, en la determinación de la capacidad del matraz, hecha por dos métodos diferentes, halló una diferencia de 1.6×10^{-4}. Estas consideraciones son suficientes, a nuestro parecer, para no tomar en consideración en este resumen los resultados de Regnault.

Von Jolly.—(*Wiedemann Annalen* (2), t. 6, pág. 520; 1879).—A nuestro modo de ver, no se ha concedido a las determinaciones de este autor la atención que merece. Von Jolly mostró, ya en su tiempo, la ventaja de emplear un solo matraz con llave de vidrio soldada, de un litro de capacidad, que permitía hacer las pesadas cómodamente en una balanza para 200 gramos de carga. Las pesadas hechas por substitución con contrapesos, son de una exactitud notable. El matraz se vaciaba por medio de una trompa de mercurio, y la presión residual, de menos de 0,02 mm., la comprobaba por medio de esta misma trompa calibrada como dispositivo vacuométrico. El llenado del matraz lo hacía después de muchos lavados y equilibraba a la presión atmosférica y a 0^0 (hielo fundente). El gas oxígeno fué preparado por electrolisis de ácido sulfúrico diluído, a fin de eliminar los productos extraños (aire, por ejemplo, contenido en la disolución), Jolly hacía funcionar el aparato durante veinticuatro horas antes de hacer el llenado definitivo. El gas se purificó del anhidrido carbónico y se desecó; y el ozono que pudiera contener lo eliminaba haciendo pasar el oxígeno por un tubo de vidrio duro, lleno de fragmentos del mismo vidrio y calentado al rojo. Los pesos de gas se dedujeron teniendo en cuenta los vacíos anteriores y posteriores, para eliminar el error de la pérdida de peso del matraz a causa de la estancia en el hielo y de los lavados. El calibrado del matraz indicado por Jolly es 1009.412 cm.^{3} para la densidad del agua a 0^0 0.9998763: si se calcula tomando el valor más exacto 0.999868 se convierte aquel volumen en 1009.420 ml. Los llenados se hicieron a 710 milímetros por término medio, a la latitud de 48°8′ y a 515 m. de altitud; el valor de g es, pues, 980741; su relación respecto a la normal es

$$\frac{980.616}{980.741} = 0.999873.$$

Así, pues, los resultados dados por este autor deben corregirse de estos

dos factores, así como también de la desviación de compresibilidad; efectuadas las correcciones se obtienen los valores siguientes:

	1.42891
	1.42902
	1.42893
	1.42901
	1.42901
	1.42900
Media.....	1.42897

valor muy aproximado a la densidad dada por Jolly, 1.42892. La desviación extrema es de $8 \cdot 10^{-5}$. El error medio es de $4.7 \cdot 10^{-5}$ para las determinaciones aisladas, y de $0.4 \cdot 10^{-5}$ para la media. No obstante, von Jolly no tiene en cuenta la contracción de matraz vacío; podemos hacernos cargo de esta corrección con bastante exactitud teniendo en cuenta la proporcionabilidad hallada por Rayleigh entre el valor de la contracción y el cociente $\frac{p}{v}$ del peso por el volumen del matraz, y que un matraz de un litro de capacidad que pesa 142 gr. debe tener unas paredes de un espesor de 1,3 mm. próximamente. El estudio sistemático de esta corrección, que será publicado más adelante, nos demostró que para el matraz de Jolly debía ser de + 0.00015 por litro.

Por otra parte, Jolly no corrige los pesos de gas del empuje de aire sobre los pesos empleados, y, en cambio, aplica esta misma corrección en el calibrado. Por lo tanto, habrán de corregirse los resultados restando el factor — 0.00019 gr. del litro (siendo el peso de un centímetro cúbico de aire en Munich 0.00115). Las dos correcciones se compensan en parte solamente, de modo que el litro corregido definitivamente será L = 1.42893.

Diferentes autores han corregido los datos de Jolly (entre ellos Crafts y Rayleigh); sin tener en cuenta la última circunstancia, le han atribuído valores demasiado fuertes. Creemos, por lo tanto, haber probado que se trata de muy buenos resultados, y que el valor definitivo del peso del litro normal para este autor será $L_0 = 1{,}42893$.

Lord Rayleigh.—*(Proc. Roy. Soc.*, t. 53, pág. 144, 1893).—Los valores dados por este autor han sido considerados con justo motivo, y aun hoy pueden serlo, como valores «standard». Rayleigh ha tenido un cuidado especial en la determinación de la presión, y, además, ha sido el primer investigador que ha utilizado en sus medidas oxígeno preparado por tres métodos diferentes. Ha sido también el primero en determinar la

contracción del matraz (1) aplicando la corrección correspondiente. El matraz empleado tenía, según Rayleigh, una capacidad de 1836,52 ml. Pesaba el matraz antes y después de cada llenado, y éstos los hacía después de varios lavados con el mismo gas. El equilibrio lo llevaba a cabo teniendo el matraz el hielo fundente. El gas lo preparaba por los procedimientos siguientes: 1.° Calentando una mezcla de cloratos potásico y sódico. El gas se desprende muy regularmente y lo purifica haciéndole pasar sobre potasa sólida, y lo deseca por su paso sobre anhidrido fosfórico. 2.° Por calcinación de permanganato potásico recristalizado. La purificación la efectúa como en el caso anterior; pero sin tener en cuenta el ozono que pueda contener el gas. Por otra parte, la potasa sólida no absorbe totalmente el carbónico. 3.° Por electrolisis (ácido sulfúrico), el gas lo purifica haciéndole pasar sobre cobre calentado al rojo y sobre potasa y anhidrido fosfórico. Lord Rayleigh efectuó dos series de cinco determinaciones cada una con el gas del primer método, una serie de tres con el del segundo y una serie de un solo valor con el gas del tercer método, añadiendo a estos valores últimos dos medidas más antiguas hechas con oxígeno electrolítico también. En su trabajo no se dan, desgraciadamente, los datos parciales (al contrario de lo que sucede para otros gases estudiados por el mismo sabio); solamente se consignan las medias y los valores extremos de cada serie.

Hemos recalculado los valores hallados por Lord Rayleigh teniendo en cuenta las pequeñas correcciones siguientes:

1.ª Para el calibrado del matraz, Rayleigh adopta para la densidad del agua a 0° el valor 0.99988; con el valor actualmente adoptado como más exacto, 0.999868, se encuentra para aquella capacidad 1836.547 ml., lo que representa una corrección de $-2.1 \cdot 10^{-5}$ sobre el litro.

2.ª Para la relación de la intensidad de la gravedad en Tarley Place (51° 47′) y a 45° se halla en la Memoria original el valor

$$\frac{981,193}{980,616} = 0.999401$$

calculada mediante una fórmula. Si tomamos el valor .981214 que corresponde exactamente a la altitud 35 m. y a la latitud 51° 47′ a que está si-

(1) En realidad esta corrección fué descubierta por Agamennone (*Atti Ac. Lincei*, 1885, pág. 111), quien la aplicó a las medidas de Regnault. Rayleigh volvió a descubrirla tres años más tarde.

tuado el laboratorio de Tarley Place (estos datos nos han sido comunicados amablemente por el actual Lord Rayleigh), hallamos

$$\frac{981.214}{980.616} = 0.999384,$$

que difiere del anterior en $-1.7 \cdot 10^{-5}$, y, por tanto, influye en el valor del litro en $-2.4 \cdot 10^{-5}$. Teniendo en cuenta estas dos correcciones, así como de otra pequeña corrección referente al empuje del aire, igual a $0.47 \cdot 10^{-5}$, se obtiene para el litro de oxígeno

Primer método (10 det.)..	1.42891	
	1.42891	(máx. 1.42908; mín. 1.42874).
Segundo ídem (3 det.)....	1.42901	(máx. 1.42908; mín. 1.42896)
Tercer ídem (3 det.).....	1.42901	
Media.....	1.42896	

Si se tiene en cuenta que las determinaciones hechas siguiendo el primer método, son dos veces más numerosas que las de los otros métodos reunidos, es justo dar un peso doble a las primeras, lo cual conduce a la media general siguiente:

1.42894.

El valor deducido por Lord Rayleigh, 1.42905, en su Memoria, y que se ha reproducido en todas ulteriormente publicadas, representa solamente *la media por métodos*. Creemos debe tomarse en su lugar el valor deducido anteriormente.

Es interesante señalar que en los resultados, los valores obtenidos en los métodos 2.° y 3.° son los más elevados, lo cual se explica por el hecho de que el gas no ha podido ser purgado totalmente del ozono, que se produce siempre en los métodos indicados. El valor más exacto será, por lo tanto, el obtenido con oxígeno del clorato. Se ha afirmado corrientemente que este método daba siempre oxígeno que contenía cloro y óxidos de este mismo elemento (1), hecho que no resulta exacto. Las investigaciones hechas sobre este particular demuestran que no hay desprendimiento de cloro, y si acaso se produce es en muy pequeña cantidad, a causa de un calentamiento excesivo del residuo sólido de perclorato y cloruro, y también favorecido por la acción catalítica de la sílice producida por el ataque del aparato. Stas ha podido descomponer totalmente el clorato en aparato de platino, *sin encontrar el menor indicio de cloro en*

(1) Véase, por ejemplo, Leduc *(Travaux et Mémoires du Bureau Inter.*, tomo XVI, 1917).

el gas producido, y Marignac (1) en sus notables análisis de clorato pudo descomponer totalmente este cuerpo en una retorta de vidrio duro. El error sobre la media del volumen de oxígeno desprendido es de $0.5 \cdot 10^{-4}$. Lavando el gas con una solución de nitrato de plata, y como media de dos determinaciones, obtuvo 5 mgr. de cloruro de plata para 100 gramos de clorato potásico, lo cual conduce a un contenido en cloro de 0.0039 gr. por cada 100 gr. de oxígeno; es decir, 1.7 c. c. en 100.000, lo cual haría aumentar en + 0.00004 gr. el peso del litro del gas bruto. Esta traza de cloro debe ser retenida por la potasa, y además, no debe producirse cuando sólo se calienta la masa sin apurarla (véase, además, el trabajo de Morley). El hecho de haber obtenido Regnault un peso muy elevado se debe tal vez a que el gas contenía polvo de la sal que siempre le acompaña cuando no se la filtra cuidadosamente. Así se debe dar la preferencia, a nuestro entender, a los resultados obtenidos del clorato, que representan los dos tercios de las obtenidas, que es:

1.42892.

Morley. — *(Smitsonian Contribution to Knowledge*, núm. 980, 1895, y *Zeit. f. phys. Chem.*, t. 20, pág. 68, 1896).—Las determinaciones magistrales de Morley han sido, juntamente con las de Lord Rayleigh, consideradas como las más completas hasta ahora. Morley tiende, cuanto le es posible, a variar las condiciones de la experimentación; tiene gran cuidado en corregir todas las causas de error. Ha sido el primero en emplear varios matraces de capacidades diferentes, comprendidas entre 8 y 20 litros, y ha hecho los llenados a diferentes temperaturas (18°, 13°,5 y 0°). El gas empleado, en cambio, lo obtiene sólo por dos métodos: descomposición del clorato y electrolisis del ácido sulfúrico diluído. El empleo de los matraces de capacidad tan enorme, exige una suma de precauciones y cuidados, ya en la manipulación, ya en las pesadas, que no se compensan, como se verá, con la exactitud alcanzada en los resultados.

Los matraces utilizados por este autor, con sus capacidades y número de determinaciones hechas con cada uno de ellos, son los siguientes:

Núm. 1.....	8832.1 ml.....	(6)
2.....	8793.9	(7)
3.....	20057.7	(13)
5.....	19812.7	(10)

(1) Marignac *(Œuvres complètes*, t. I, pág. 57).

Núm. 7.....	15383.4	.....	(3)
8.....	16517.2	.....	(1)
9.....	15081.7	.....	(1)

En la Memoria original (pág. 12), en la tabla de capacidades, se hallan los valores anteriores; pero calculando estas capacidades con los datos concernientes a ellas, dados en el mismo trabajo, se hallan para los matraces números 1, 2 y 9 las capacidades que se consignan a continuación:

Matraz núm. 1.....	8830.90 ml.
» 2.....	8792.50
» 9.....	15082.26

En la primera serie se utilizan los matraces números 1, 2, 3 y 5. Se llenan de exígeno a temperaturas comprendidas entre 15° y 20°. Se ponen en comunicación con un manómetro abierto, tipo Regnault, colocado en la misma cuba que el barómetro. Las lecturas se hacen directamente sobre los dos tubos por medio de una escala de vidrio grabada y de un catetómetro.

Las medidas, en número de nueve, se hicieron con oxígeno procedente del clorato potásico. Los valores por litro se redujeron a las condiciones normales por la fórmula

$$L = \frac{S}{C} \cdot \frac{760}{P_0} \cdot \frac{L}{l} (1 + 0.3674 \cdot t) \frac{g_{45}}{g_0}.$$

En la segunda serie los matraces se hallan unidos a un compensador, y éste a su vez a un matraz lleno de hidrógeno a presión conocida, que funciona como termómetro de gas. El llenado se hace a 13°,5, hasta equilibrar las dos ramas del compensador. En esta serie se utilizan los matraces números 5 y 3, y el oxígeno se prepara por medio del clorato potásico. Las medidas (15 en conjunto, 9 con el matraz 5 y 6 con el 3) las calcula por la fórmula

$$L = \frac{S}{C} \cdot \frac{760}{736.5} \cdot \frac{1 + 13.5 \cdot 0.003674}{1 + 13.5 \cdot 0.003661} \cdot \frac{g_{45}}{g_0}.$$

Por último, en la tercera serie los matraces, puestos en hielo fundente y unidos directamente a la cámara inferior del barómetro, se llenan, y la presión se lee directamente sobre una escala de vidrio. El gas empleado procede del clorato potásico en las siete determinaciones primeras, y de la electrolisis en las diez siguientes. En esta serie se emplean los

matraces números 1, 2, 3, 5, 7, 8 y 9. Los resultados se calculan por la fórmula

$$L = \frac{S}{C} \cdot \frac{760}{P} \cdot \frac{g_{45}}{g_0}.$$

Respecto a la preparación, creemos procedente e interesante señalar los extremos siguientes: El clorato (recristalizado?) se descompone en un tubo de vidrio duro unido al resto del aparato por un enchufe esmerilado. Todo él es de vidrio soldado y vacío de aire. Morley evita completamente los empalmes de goma. El gas desprendido se lava con potasa concentrada y ácido sulfúrico, desecándolo finalmente con anhidrido fosfórico. En algunas determinaciones el gas se hace pasar por plata en polvo, calentada al rojo, para detener los indicios de cloro que puedan producirse. Los análisis del gas empleado demuestran que contienen a lo más $\frac{1}{30000}$ de nitrógeno (del aire?), y en algunas muestras Morley encuentra también indicios de cloro que jamás alcanza 0.005 mgr. La cantidad de anhidrido carbónico que el gas puede contener es del mismo orden. Estas impurezas pueden considerarse sin importancia y no influyen en la densidad, lo cual confirma lo que anteriormente ya hemos indicado respecto a este método de preparación.

El oxígeno procedente del clorato puede, pues, decirse es el más conveniente en estas determinaciones.

El gas procedente del método electrolítico también se purifica por paso por potasa disuelta, óxido de cobre al rojo, cloruro cálcico, potasa sólida y anhidrido fosfórico.

Los llenados se hacen después de hacer el vacío lo más perfecto posible en todo el aparato y de haberle lavado con el mismo gas. Las presiones residuales se determinan por medio de un vacuómetro Mc. Leod. Las pesadas las efectúa con todo cuidado, con contrapesos y empleando matracitos de compensación pequeños para la contracción de los matraces vacíos. Las cajas de pesas, las escalas de vidrio y los termómetros los estudia con gran minuciosidad. Toma toda clase de precauciones en los reactivos usados, en los barómetros, etc.

Los datos de Morley han sido recalculados, teniendo en cuenta las pequeñas correcciones siguientes:

1.ª Para el volumen del agua entre 15° y 18° los valores más precisos de Thiesen, Scheel y Dieselhorst (Tablas de Landolt-Börnstein, cuarta edición, 43) son por término medio 5.10^{-6} más elevados que los adoptados por Morley (loc. cit.). El aumento que por estas correcciones ex-

perimenta la capacidad de las matraces, influye sobre el litro en $-7.2 \cdot 10^{-6}$.

2.ª Para la relación de la intensidad de la gravedad en Cleveland y a 45°, adopta la relación

$$\frac{980,5933}{980,227} = 1.000373_5,$$

mientras que el valor más exacto es

$$\frac{980,616}{980,236} = 1.000387,$$

o sea sobre el litro $-20 \cdot 10^{-6}$.

3.ª Para el coeficiente de dilatación del oxígeno, Morley adopta el valor 0.003674 (a volumen constante); para el hidrógeno, el valor adoptado es 0.0036610. Como ya indica Leduc (1), estos valores no son los más probables. En efecto, para el hidrógeno existen los datos siguientes:

Chappuis.....	0.0036626
Travers y Senter.....	0.0036626
K. Onnes.....	0.0036627
cuya media es.....	0.0036626

Para el oxígeno los datos más recientes son:

Jaquerod y Perrot (1905).....	0.003665
Melander (1894).....	0.003668
Makower (1903)..... ...	0.003674
Ramsay y Steele (1903).....	0.003669
K. Onnes (1919).....	0.003674
la media es.....	0.003671

Esta divergencia de valores da sobre la media de los resultados de la primera serie de Morley una corrección sistemática de $-(0.003674 - 0.003671)\,t$, o sea sobre el litro $-7.2 \cdot 10^{-5}$ (a 18°).

Para la segunda serie la corrección en el factor $\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha' t}$ es de $-8.3 \cdot 10^{-5}$ sobre el litro (para $t = 13°,5$).

La suma de las correcciones es, pues:

Para la primera serie de.....	$(-7.2 - 20 - 72) \cdot 10^{-6}$	$= -9.9 \cdot 10^{-5}$
Para la segunda serie de...	$(-7.2 - 20 - 83) \cdot 10^{-6}$	$= 11 \cdot 10^{-5}$
Para la tercera serie de.....	$(-7.2 - 20) \cdot 10^{-6}$	$= -2.7 \cdot 10^{-5}$

(1) En las *Smithsonian Physical Tables*, ed. de 1918, se encuentra para Cleveland, Ohio:

$$g = 980240 \frac{980616}{980240} = 1.000383. \text{ a } 41° 30' 22'' \text{ y } 210 \text{ m.}$$

4.ª Morley no corrige los resultados de la compresibilidad, corrección de bastante importancia y que nosotros hemos calculado, teniendo en cuenta el coeficiente correspondiente, es $1.3 \cdot 10^{-6}$ por mm.

He aquí los resultados corregidos (las cifras colocadas entre paréntesis indican los números de los matraces empleados) incluída la corrección que indica Morley de + 0.00005 por la longitud de la regla:

Serie 1.ª		Serie 2.ª		Serie 3.ª	
1.42863	(2)	1.42951		1.42928	(2)
1.42845	(2)	1.42899		1.42863	(1)
1.42833	(1)	1.42862		1.42906	(2)
1.42893	(3)	1.42852		1.42957	(1)
1.42999		1.42859	(5)	1.42910	(1)
1.42885		1.42872		1.42929	(2)
1.42869	(3)	1.42912		1.42944	(2)
1.42868		1.42904		1.42931	(1)
1.42879		1.42901		1.42912	(2)
1.42870		1.42879		1.42910	(1)
		1.42873		1.42952	(8)
		1.42877	(3)	1.42935	(3)
		1.42871		1.42904	(9)
		1.42858		1.42914	(5)
		1.42850		1.42853	
				1.42897	(7)
		1.42881		1.42887	
				1.42914	

La medida general de 41 determinación es

$$L_0 = 1.42892_5 \pm 0.00004_5.$$

El error medio es de $2.1 \cdot 10^{-4}$ sobre cada determinación aislada y de $0.3 \cdot 10^{-5}$ sobre la media general. La divergencia extrema es de $9 \cdot 10^{-4}$; las medias para matraces son:

Matraz núm.	1	1.42884
»	2	1.42903
»	3	1.42878
»	5	1.42892
»	7	1.42879
»	8	1.42952
»	9	1.42904

las medias por métodos son:

Para el método del clorato	1.42884
Para el método electrolítico	1.42909_5

Así, pues, las medias son:

Por series.....	1.42890
Por matraces.....	1.42891
Por métodos.....	1.42900

Morley encuentra como media de las series los valores (que a causa de la compensación de los errores resultan casi iguales a los calculados por nosotros):

1.42879
1.42887
1.42917

Adjudica doble peso a la media de la última serie, y adopta como media final

$$L_0 = 1.42900 \pm 0.000034.$$

El conjunto de resultados anteriores no justifican este modo de proceder. La media general calculada por nosotros coincide con la media por series y con la media por matraces (haciendo abstracción de los resultados referentes a los matraces números 8 y 9, que sólo son dos, uno para cada uno de ellos). La media correspondiente al método del clorato concuerda perfectamente con la general; por el contrario, la correspondiente al método electrolítico es francamente muy elevada. Esto tiene su origen en que en este método se produce ozono, el cual no es totalmente destruído por el óxido de cobre al rojo. Es también importante tener en cuenta la acción del oxígeno sobre los meniscos de mercurio en los barómetros; más adelante insistiremos sobre este punto. (Véase más adelante Jaquerod y Pintza.)

J. Thomsen.—*(Zeit f. anorg. Chem.*, 12, pág. 1, 1896.)—El método tan original empleado por este autor tan hábil, y que le ha dado resultados verdaderamente sorprendentes por su concordancia, no se puede, sin embargo, considerar como método de gran precisión.

El gas oxígeno se produce calentando una mezcla de clorato potásico con óxido férrico. El aparato generador es un pequeño matraz cerrado con tapón de caucho parafinado y unido a un tubo en U, provisto también de tapones y lleno de ioduro potásico y potasa cáustica en polvo y perfectamente secos, y, por último, contiene también anhidrido fosfórico distribuído sobre piedra pómez. El aparato lo pesa antes y después de cada llenado en las mismas condiciones (sin emplear contrapesos), lo cual le da el peso del gas desprendido. Este es conducido a un gran frasco de 2 l. próximamente, que le sirve de gasómetro, lleno de agua saturada de

oxígeno y provisto de un termómetro y de un manómetro de ramas cortas. El agua desplazada en el gasómetro pasa a otro frasco lleno de oxígeno. El gasómetro se pesa antes y después del desprendimiento del oxígeno (manipulando de modo que la presión exterior y la interior sea la misma). El volumen ocupado por el gas desprendido se deduce del peso del agua desplazada, teniendo en cuenta el peso de oxígeno disuelto, la densidad del agua a la temperatura de la operación y la dilatación del oxígeno (utiliza el coeficiente 0.003670). La presión leída sobre el barómetro independientemente, la corrige de la tensión del vapor de agua.

Thomsen calcula en su Memoria, no el peso del litro para cada determinación, sino los volúmenes ocupados por 1 gr. de oxígeno en las condiciones normales. El volumen ocupado por el gas lo calcula por la fórmula

$$V = \frac{b\,(B_0 - \beta)}{(p_1 - s)\,760\,(1 + 0.00367 \cdot t)},$$

en la que b es el peso aparente de agua desplazada, p la densidad del agua a la temperatura t', s la densidad del oxígeno húmedo en las condiciones normales, B_0 la presión del oxígeno reducida a 0^0, β la tensión del vapor de agua a la temperatura t'. A nuestro modo de ver, los cálculos *no son correctos*. Thomsen indica la temperatura t para el gas, y t' para el agua. Estas temperaturas difieren siempre, siendo t superior a t' en 0.01 a 0.69 de grado. Esto representa una inseguridad sobre la temperatura del gas que puede variar según la altura de las capas (los equilibrios se hacen aguardando una hora, tiempo insuficiente a todas luces); además, Thomsen adopta para el valor de β, no el correspondiente a t', sino el que corresponde a t. Para demostrar hasta qué punto tiene influencia sobre los resultados el cambio de temperatura, calculamos los resultados de Thomsen, adoptando para el valor del volumen $b + a : p$ ($b + a$, es el peso del agua más el peso del gas que la desplaza, o sea el peso verdadero de agua desplazada).

La fórmula empleada es

$$L = \frac{a \cdot p \cdot 760 \cdot g_{45}\,(1 + 0.00367 \cdot t)}{b + a\,(B_0 - \beta)\,g_0},$$

en la que g_0 para Copenhague es 981,559.

He aquí, pues, los resultados obtenidos:

A (con β_t)	B (con $\beta_{t'}$)
1.42953	1.42934
1.42913	1.42896
1.42916	1.42836
1.42902	1.42866
1.42945	1.42944
1.42960	1.42908
1.42947	1.42819
1.42904	1.42895
1.42909	1.42874
1.42914	1.42892
1.42926	1.42896

Así se ve que los valores calculados tomando $\beta t'$ son más racionales, mientras que los calculados según indica Thomsen dan como media 1.42926. El valor indicado por el autor es 1.42906. La diferencia se puede explicar por divergencias en los datos auxiliares utilizados por él (para β, p, s, etc.).

LEDUC.—(*Recherches sur les gaz,* París, 1898. *Annales de Physique et Chimie,* t. XV, pág. 5. También *Travaux et Mémoires du Bureau International de poids et mesures*, t. XVI, 1917.)—Este autor sólo da en su Memoria los resultados finales encontrados por él con relación al aire, y dados en París, por lo tanto, ni nos es posible comprobar los cálculos ni introducir tal vez pequeñas correcciones. Esto es tanto más lamentable cuanto que, entre las determinaciones modernas, las de Leduc son las primeras que conducen a un valor relativamente bajo para el oxígeno. Este resultado ha sido muy discutido por diferentes autores (1), habiéndose tendido a explicar la divergencia que existe respecto a los de Lord Rayleigh, admitiendo un error sistemático en la presión residual leída.

Leduc emplea un matraz de 2276.30 ml. Las manipulaciones las lleva a cabo con todo cuidado, y tiene en cuenta todos los errores (corrección de vacío, contracción del matraz por la presión cuando está vacío, etc.).

El gas ha sido preparado: 1.° Por descomposición del permanganato potásico y purificado por su paso sobre potasa, ácido sulfúrico y anhidrido fosfórico. 2.° Por electrolisis de ácido sulfurico diluído; el gas desprendido en el voltámetro se hace pasar por potasa concentrada, y sobre óxi-

(1) Travers, *Exp. Unters. v. Gasen*, pág. 130, 1905; y Guye. *J. Chim. Phys.*, t. 6, pág. 215, 1907.

do de cobre calentado al rojo; a continuación se le hace pasar por potasa sólida, y finalmente se le desecá con anhidrido fosfórico. La primera serie da para la densidad del oxígeno respecto al aire una media igual a 1.10527, en París; si se adopta como densidad del aire el valor 1.2928, indicado por Leduc en su último trabajo (pág. 36), se deduce que

$$L_0 = 1.42885.$$

La segunda serie le da (3 det.) una media igual a 1.10521, de donde

$$L_0 = 1.42877.$$

Leduc adopta como más probable el valor 1.10523, que conduce a

$$L_0 = 1.42880,$$

al que atribuye una precisión de $\frac{1}{20000}$. Leduc indica en su Memoria que en el gas del clorato existe cloro; ya hemos indicado lo erróneo de tal punto de vista.

Jaquerod y Pintza.—*(C. R.*, 139, pág. 129, 1904. *Mém. Soc. Phys. Hist. Nat. de Genève*, t. 35, pág. 589, 1908).—Estos autores han hecho una serie de cinco determinaciones de la densidad del oxígeno como control del método volumétrico empleado por ellos en la determinación de la densidad del gas sulfuroso. El volumenómetro tiene una capacidad de 3.5 litros, y el llenado se hace a 0° y a una presión próxima a una atmósfera. El gas lo preparan por calcinación del permanganato potásico purificado y recristalizado; el oxígeno obtenido *no sufre más purificación que la desecación sobre anhidrido fosfórico.* Los resultados dados por estos autores deben ser objeto de algunas pequeñas correcciones: 1.ª A causa del valor adoptado para la densidad del agua a 0°. 2.ª Por los coeficientes adoptados para la dilatación del mercurio y el vidrio. 3.ª Para las reducciones de pesadas al vacío (1) y para la intensidad de la gravedad. 4.ª La compresibilidad. La primera y la segunda se compensan casi exactamente $(-4.5 + 5.6) \cdot 10^{-5}$; en cuanto a la tercera no influye.

Como en la Memoria original no se indica la capacidad exacta del volumenómetro, no podemos calcular los resultados.

La media general indicada por los autores es

$$L_0 = 1.42917.$$

Teniendo en cuenta la manera de obtener el gas en este trabajo, se puede

(1) V. Guye *(J. Chim. Phys*, t. 11, pág. 319, 1913).

afirmar de una manera categórica que contenía ozono y anhidrido carbónico, lo cual explica los resultados elevados. Además, el gas se dejaba en contacto del mercurio de los manómetros, lo cual había de producir errores en las lecturas de presión.

GRAY.—*(J. Chem. Soc.*, t. 87, pág. 1.609, 1905).—En la determinación del peso atómico del nitrógeno por la densidad y análisis del bióxido de nitrógeno, Gray ha efectuado como control seis medidas de la densidad del oxígeno a 0°, y después otras dos a 10°. El gas ha sido preparado por calcinación del permanganato potásico puro y *recristalizado*, y se la hizo pasar por potasa sólida y anhidrido fosfórico antes de hacer los llenados del matraz de densidades; este matraz tiene una capacidad de 267.388 ml. (1). Los resultados obtenidos son perfectamente concordantes (a lo que se llega siempre cuando sólo se emplea un matraz en las determinaciones, si bien resultan posibles los errores sistemáticos). Partiendo de los datos de Gray se han calculado los valores parciales para el litro normal. Para la corrección de altitud y latitud el factor adoptado es 1.000506; pero contiene una pequeña inseguridad a causa de que la altitud del laboratorio no está indicada expresamente en la Memoria original. Para la corrección de volumen del matraz en las dos determinaciones a 10°, hemos adoptado como coeficiente de dilatación cúbica del vidrio el valor 0.000028, aceptado generalmente, y para el oxígeno el coeficiente 0.003671 (véase antes Morley); he aquí, por lo tanto, los resultados obtenidos con todas las correcciones hechas:

	1.42899	
	1.42896	
	1.42888	a 0°
	1.42883	
	1.42883	
	1.42902	
	1.42910	a 10°
	1.42872	
media	1.42891 ± 0.00004	

la diferencia mayor es de $2.7 \cdot 10^{-4}$. El error medio es, pues, de $7.3 \cdot 10^{-5}$ para las determinaciones aisladas, y de $2.5 \cdot 10^{-5}$ para la media general. El gas empleado puede ir acompañado de *indicios de ozono*, lo cual haría que fueran algo elevados los resultados.

---

(1) Véase Guye *(J. Chim. Phys*, t. 5, pág. 213, 1907).

JAQUEROD Y TOURPAÏAN.—*(Arch. de Soc. phys. et mat. Genève,* t. XXXI, pág. 27, 1911).—Estos autores han empleado el método del flotador para la determinación de las densidades de gases, fijando previamente la tara del flotador en el vacío a partir de medidas hechas en atmósfera de oxígeno y de hidrógeno. Las primeras nos interesan porque constituyen una comprobación del peso del litro normal de oxígeno adoptado en los cálculos. En efecto, Jaquerod y Tourpaïan han determinado la tara del flotador en el oxígeno obtenido por electrolisis de la potasa al 20 por 100. El gas lavado con ácido sulfúrico se hace pasar por tubos de cal sosada, amianto platinado caliente y anhidrido fosfórico. Las medidas han sido efectuadas a la presión atmosférica (720 mm. como media) y a 15° próximamente (las medidas directas a 0° no son suficientemente concordantes).

Las determinaciones, en número de 14, han sido reducidas a 0° y 760 mm., adoptando para el coeficiente de dilatación del oxígeno el valor 0.003674, y para el vidrio de la ampolla 0.000028 y 0.0000127 por centímetro para la compresibilidad del primero.

Han determinado seguidamente la tara del flotador en una atmósfera de hidrógeno preparado también electrolíticamente y en condiciones idénticas. Los resultados, en número de cinco, se han reducido también a 0° y a 760 mm.

A partir de los resultados obtenidos para los dos gases, y admitiendo para el peso del litro normal los valores

$L_0 = 1.4290$ para el oxígeno.
$L_0 = 0.089873$ para el hidrógeno.

Jaquerod y Tourpaïan calculan la tara del flotador en el vacío restando de la tara hallada el peso del volumen del gas desplazado por él. Hallando así:

0.18262 para el oxígeno,
0.18264 para el hidrógeno;

valores que no difieren más que en $\frac{1}{10000}$ y parecen confirmar el valor

$L_0 = 1.4290$ para el oxígeno.

Sin embargo, si se hacen los cálculos admitiendo para el peso del litro normal $L_0 = 1.4289$ para el oxígeno y 0.089873 para el hidrógeno, se halla para la tara del flotador en el vacío los valores

0.182635 para el oxígeno,
0.18264 para el hidrógeno;

valores idénticos prácticamente. Según esto, las medidas de Jaquerod y Tourpaïan confirman mejor aún el valor del peso del litro

$$L_0 = 1.4289.$$

Debemos indicar que el gas obtenido por electrolisis de la potasa puede contener, según W. A. Noyes, indicios de carbónico, que no es detenido por la cal sosada

Bruylants y Bytebier.—*(Bull. Acad. Roy. de Belgique, Classe Sciences,* 1912, pág. 856).—En el curso de sus investigaciones sobre la revisión del peso atómico del selenio por la determinación de la densidad del gas ác. selenhídrico, Bruylants y Bytebier han efectuado también medidas del peso del litro de oxígeno en condiciones idénticas que para el selenhídrico, lo cual les ha permitido calcular directamente el peso molecular de este último gas, prescindiendo de la corrección de gravitación, no conocida en la época en que las medidas fueron hechas.

El gas oxígeno ha sido preparado por calcinación en el vacío de permanganato potásico *puro.* Se le hace pasar sobre potasa en polvo y sobre anhidrido fosfórico y, por último, sobre esponja de platino calentada a 200° próximamente.

El peso del litro ha sido determinado, según la técnica moderna, a 0° y 760 mm. por el método de los matraces, tal como se practica en el laboratorio Guye, de Ginebra. Los matraces empleados, en número de cuatro, tienen las capacidades siguientes:

(I).....	410.606	ml.
(II).....	503.578	»
(III).....	603.546	»
(IV).....	1006.95	»

Las determinaciones, muy concordantes entre sí, sólo son diez. Los resultados se han corregido de la contracción de los matraces, del empuje del aire sobre los pesos marcados. Las presiones leídas sobre escalas de vidrio con un catetómetro se reducen a 0° adoptando el coeficiente 0.000172 (diferencia entre 0.000181 para el mercurio y 0.000009 para el vidrio). La presión residual se determina por medio de un vacuómetro Mc. Leod.

Con los datos dados por Bruylants y Bytebier hemos recalculado sus resultados, introduciendo una pequeña corrección referente al coeficiente de la presión; creemos más exacto el valor 0.000174 (diferencia entre 0.000182 para el mercurio y 0.000008 para el vidrio). La reducción del peso del litro a las condiciones normales se hace por medio del valor

$g = .981128$ (para $g_{45} = .980616$) de la intensidad de la gravedad en Lovaina, valor que debemos a la amabilidad de M. Bruylants. He aquí los resultados:

Matraces	1.ª	2.ª	3.ª	Medias
I.....	1.42871	1.42900		1.42885
II.....	1.42908	1.42864	1.42852	1.42875
III.....	1.42865	1.42859		1.42862
IV.....	1.42869	1.42905	1.42886	1.42886
Medias.....	1.42878	1.42882	1.42869	

Media general: $L_0 = 1.42878 \pm 0.000065$.

La divergencia extrema es de $3.9 \cdot 10^{-4}$. El error medio es de $1.4 \cdot 10^{-4}$ para las determinaciones aisladas y de $0.45 \cdot 10^{-4}$ sobre la media.

A. F. O. Germann.—*(C. R.*, t. CLVII, pág. 926, 1913, y *J. Chim. Phys.*, t. 12, pág. 90, 1914).—Este experimentador ha puesto a contribución todas las ventajas de la técnica moderna. Se ha esforzado en preparar un gas muy puro sometiéndolo a la condensación y la destilación fraccionada. Sin embargo, adolece su trabajo de que sólo se ha empleado un solo método de obtención: la calcinación del permanganato potásico. Germann ha empleado simultáneamente cuatro barómetros para la determinación de la presión de llenado, haciendo las lecturas sobre una escala de vidrio por medio de un anteojo de catetómetro.

El gas desprendido se filtra por lana de vidrio y se le hace pasar sobre pastillas de potasa sólida y por anhidrido fosfórico; luego borbotea el gas por una válvula de mercurio para desembarazarle del ozono que le pueda acompañar, y por último lo condensa con aire líquido.

Germann hace dos series de medidas con el gas no destilado para establecer la eficacia de la condensación y destilación fraccionada. La densidad la determina siguiendo el método practicado en el laboratorio de Guye, en Ginebra. Los matraces empleados, en número de cuatro, cuyas capacidades son:

(I)... 252.004 ml. (II)... 410.27 ml. (III)... 455.72 ml. (IV)... 872.33.

La presión residual la determina por medio de un vacuómetro Mc. Leod. Tiene en cuenta las correcciones de vacío, contracción de los matraces y altitud y latitud. Recalculamos los datos de Germann teniendo en cuenta una pequeña corrección de la regla de vidrio empleada, corrección que ha sido indicada recientemente por Guye (1).

(1) V. Guye *(J. Chim. Phys.*, t. 27, pág. 184, 1919).

El gas ha sido condensado y destilado en las series núms. 1, 2, 3 y 6. En esta última se sometió el gas a la acción del amianto platinado calentado a 400° próximamente. A continuación se dan los resultados recalculados:

Matraces	SERIES 1	2	3	4	5	6	Medias
I.....		1.42904	1.42835	1.42927	1.42975	1.42913	1.42911
II.....	1.42939	1.42938	1.42894	1.42906	1.42874	1.42894	1.42907
III.....	1.42904	1.42934	1.42913	*1.42555*	1.42927	1.42954	1.42926
IV.....	1.42887	1.42899	1.42875	1.42883	1.42904	1.42845	1.42882
	1.42910	1.42919	1.42879	1.42905	1.42920	1.42901	

Indudablemente debe haber un error tipográfico en la serie núm. 4 en el valor tercero. Germann calcula el valor 1.42975. Nosotros prescindimos de este valor. La media general de 22 determinaciones es

$$1.42905 \pm 0.00007.$$

La diferencia extrema es de $10 \cdot 10^{-4}$. El error medio es de $2.3 \cdot 10^{-4}$ para las determinaciones aisladas y de $0.49 \cdot 10^{-4}$ para la media. Germann da preferencia a las series hechas con gas destilado. En este caso se halla para el litro normal el valor

$$1.42901 \pm 0.00009 \quad (15 \text{ det.}),$$

siendo en este caso la diferencia extrema entre determinaciones parciales $8.5 \cdot 10^{-4}$. El error medio para determinaciones aisladas es $2.1 \cdot 10^{-4}$ y para la media $0.50 \cdot 10^{-4}$. Del examen de los resultados se deduce que la preferencia de Germann no tiene razón de ser, puesto que la media por series presenta divergencias del mismo orden para el gas destilado que para el que no lo ha sido. La media final en el primer caso es sólo $\frac{4}{143000}$ más alta que en el segundo; en cambio, la precisión del método de trabajo es mayor (0.00007 en lugar de 0.00009).

SCHEUER.—(*Wiener Anz.*, t. XXI, pág. 379, 1913; *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Math. naturw. Klasse,* t. CXXIII, II a, pág. 373, 1914).—Como punto de partida en sus determinaciones sobre el peso atómico del nitrógeno con las síntesis de los óxidos N_2O_4 y N_2O_3, Scheuer hace un gran número de determinaciones del peso del litro normal de oxígeno. Verifica las experiencias siguiendo la técnica de las determinaciones de densidades modernas, con la única variante de que pesa el gas

dos veces: una en los matraces y otra en una ampolla llena de carbón de coco. En el primer método determina la densidad siguiendo los preceptos dados por el laboratorio de Guye, de Ginebra. En el segundo, los mismos matraces sirven como volúmetros por condensación. También hace algunas medidas complementarias con matraces de gran volumen (1.88 y 2.019 litros) siguiendo el método volumétrico solamente. Los matraces utilizados son cuatro y tienen las capacidades siguientes:

(I).....	337.988	ml.
(II).....	450.691	»
(III).....	916.418	»
(IV).....	918.507	»

El oxígeno empleado se prepara por calcinación del permanganato potásico puro: por calentamiento de una mezcla de clorato potásico recristalizado y el residuo procedente de la calcinación anterior ($MnO_2 + MnO_4K$). El gas lo hace pasar por un tubo lleno de lana de vidrio, por otro con amianto platinado calentado, y por último lo lava con potasa, secándolo a continuación con ácido sulfúrico y anhidrido fosfórico, condensa el gas y lo destila. La presión la determina con un manómetro con escala de vidrio, haciendo las lecturas con un catetómetro o bien sobre dos barómetros dotados de nonius. Todas las determinaciones las corrige como se hace habitualmente. A continuación se expresan los resultados recalculados por nosotros:

Método de los matraces

Proc.	Matr.	SERIES 1	2	3	4	5	6
MnO_4K	I	1.42904	1.42924	1.42914			
	II	1.42900	1.42885	1.42911			
ClO_3K con cat.	III				1.42888	1.42936	1.42909
	IV				1.42919	1.42910	1.42902
		1.42902	1.42904	1.42913	1.42903	1.42923	1.42905

La media general de este primer método es

$$L_o = 1.42909 \pm 0.00004.$$

La divergencia extrema es de $3.5 \cdot 10^{-4}$. El error medio es de $1 \cdot 10^{-4}$ para las determinaciones aisladas y de $0.3 \cdot 10^{-4}$ sobre la media general.

Método del volúmetro

Matr.	SERIES 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I	1.42888	1.42911	1.42893							
II	1.42922	1.42906	1.42944							
III				1.42919	1.42913	1.42914				
IV				1.42908	1.42926	1.42917				
V							1.42888	1.42899	1.42905	1.42928
VI							1.42918	1.42891	1.42928	
	1.42905	1.42908	1.42918	1.42913	1.42919	1.42916	1.42903	1.42895	1.42916	1.42928

La media general para este segundo método es:

$$L_o = 1.42912 \pm 0.00005,$$

siendo la divergencia extrema de $3.9 \cdot 10^{-4}$. El error medio para determinaciones aisladas de $1.1 \cdot 10^{-4}$ y de $0.36 \cdot 10^{-4}$ para la media general.

La media general de todas las determinaciones es

$$L_o = 1.42910 \pm 0.00003.$$

La divergencia extrema de las 31 determinaciones hechas por este autor es de $4.1 \cdot 10^{-4}$. El error medio por determinaciones aisladas alcanza a $1 \cdot 10^{-4}$, y sobre la media es de $0.2 \cdot 10^{-4}$.

En la Memoria original, el último resultado debe ser erróneo, por lo que nosotros prescindimos de él. Aunque nuestros cálculos han sido efectuados con los resultados dados por el autor y haciendo las correcciones que él indica en la Memoria original, la media obtenida por nosotros es ligeramente superior a la indicada por Scheuer, que es 1.42906, lo cual puede explicarse por ligeros errores de cálculo. Existen, además, pequeñas diferencias en los resultados del método volumétrico, dados en la Memoria extensa y en la nota preliminar.

Desgraciadamente, el autor ha muerto en la gran guerra y no nos es posible una rectificación de los datos.

Moles y Batuecas. — (*J. Chim. Phys.*, t. 27, p. 537, 1919; y t. 18, p. 353, 1920. *Anales Soc. Esp. Fis. y Quím.*, t. XVIII, página 211, 1920.)—Como ya se indicó al principio de este trabajo, estas determinaciones son el origen del estudio realizado por nosotros sobre la

revisión crítica de los resultados anteriores y de la nueva revisión experimental, empleando gas de procedencias diversas.

Moles y Batuecas hacen sus medidas según la técnica moderna, con todos los perfeccionamientos aportados en los últimos años. Emplean cuatro matraces, cuyas capacidades son:

I	793.68
II	619.35
III	220.26
IV	659.57

Las medidas de presión las hacen sobre una escala de vidrio cuidadosamente estudiada; y para evitar que el gas *se ponga en contacto del mercurio*, emplean un manómetro compensador de aceite de parafina intercalado entre los matraces y el barómetro.

El gas sólo lo preparan por un método: calcinación del permanganato potásico puro. Las condiciones de la experimentación las hacen variar del modo siguiente: en las series n.os 1, 2 y 3 el gas lo purifican haciéndole pasar por lana de vidrio, por un tubo de pastillas de potasa sólida, y, por último, barbotean el gas por una válvula de mercurio, desecándolo luego con anhidrido fosfórico. La muestra empleada en la primera serie la condensan y destilan. En las dos últimas series emplean un oxígeno lavado por su paso a través de dos lavadores de agua de barita; después por otro que contiene potasa concentrada, y últimamente se le hace pasar por el mismo sistema que en las anteriores. Hacen notar que el gas empleado en la última serie procede de un permanganato recristalizado cuidadosamente por ellos, evitando todo contacto de materia orgánica y fuera de la acción de la luz; a pesar de todo, el lavador primero de agua de barita acusa la producción de indicios de gas carbónico. Los resultados se recalculan teniendo en cuenta las correcciones siguientes: acción de aire sobre los pesos empleados, latitud y altitud, contracción de los matraces y corrección de la longitud de la regla.

He aquí los resultados:

	SERIES					
Matraces	1	2	3	4	5	Medias
I	1.42870	1.42940		1.42871	1.42892	1.42894
II	1 42946	1.42950	1.42903			1.42933
III	1.42886	1.42858	1.42843	1.42776	1.42907	1.42854
IV				11.42850	1.42858	1.42854
	1.42901	1.42916	1.42873	1.42886	1.42886	

la media general es

$$L_o = 1.42882 \pm 0.00011.$$

La divergencia extrema de las determinaciones parciales es de $7 \cdot 10^{-4}$, el error medio es de $2.8 \cdot 10^{-4}$ para las determinaciones aisladas y de $0.8 \cdot 10^{-4}$ para la media; son, pues, del mismo orden que los resultados de Morley y Germann.

Resumen y observaciones

En lo expuesto anteriormente creemos haber reunido elementos suficientes para poder hacer algunas consideraciones de verdadero interés.

Primeramente, la media general de las determinaciones medias correspondientes a 12 autores diferentes, deducidas de un conjunto de 169 determinaciones aisladas, es a saber:

Jolly	1.42893	(7)
Rayleig	1.42894	(16)
Morley	1.42892	(41)
Leduc	1.4288	(6)
Gray	1.42891	(8)
Jaquerod y Tourpaian	1.4289	(14)
Bruylants y Bytebier	1.42878	(10)
Germann	1.42905	(22)
Scheuer	1.42910	(31)
Moles y Batuecas	1.42882	(14)
	1.42892	169 det.

luego la media de las medias es

$$L_0 = 1.42892 \pm 0.00003.$$

Si se eliminan en esta tabla los datos debidos a Jolly, para los cuales la corrección de compresibilidad ha sido *calculada por nosotros*, la media será:

$$1.42891 \pm 0.00003.$$

Nos parece interesante agrupar los resultados por métodos de preparación del gas oxígeno empleado, lo cual nos conduce a

Métodos	MnO_4K		ClO_3K		Elect.	
Jolly					1.42893	(7)
Rayleigh	1.42901	(3)	1.42891	(10)	1.42901	(3)
Morley			1.42884	(31)	1.42909	(10)
Leduc	1.42885	(2)			1.42877	(3)
Gray	1.42891	(8)				
Jaquerod y Tourpaian					1.42890	(14)
Bruylants y Bytebier	1.42878	(10)				
Germann	1.42905	(22)				
Scheuer	1.42910	(19)	1.42910	(12)		
Moles y Batuecas	1.42882	(14)				
	1.42893	(78)	1.42895	(53)	1.42894	(37)

Lo cual parece justificar la media general, respecto de la cual la media por métodos difiere en menos de $\frac{1}{10000}$. La preferencia dada por algunos experimentadores al método del permanganato no parece justificada, puesto que las divergencias son del mismo orden que para otros métodos.

Por el contrario, el método del clorato sin catalizador da excelentes resultados, como más adelante tendremos ocasión de señalar.

Si se tuvieran en cuenta las divergencias extremas, así como también los errores medios correspondientes a cada grupo de experiencias, habría de darse la preferencia a resultados muy concordantes, como son los de Jolly, Rayleigh y Gray. Sin embargo, en todos estos casos se opera con un solo matraz, lo cual implica errores sistemáticos. Por el contrario, los resultados de determinaciones en las cuales se han empleado varios matraces presentan divergencias extremas del mismo orden, y lo mismo ocurre con los resultados de los errores sobre las determinaciones aisladas.

El error sobre la media es función del número de determinaciones; así puede deducirse del siguiente cuadro, en el cual se dan los errores correspondientes a los resultados dados por los autores que han empleado varios matraces en sus investigaciones:

	Matr. empl.	N.° de deter.	Δ_1	Δ_2	Δ_3
Morley.....	7	41	$9 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$
Bruylants y Bytebier..	4	10	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$0.45 \cdot 10^{-4}$
Germann.....	4	22	$10 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$0.49 \cdot 10^{-4}$
Scheuer.....	4	32	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$0.36 \cdot 10^{-4}$
Moles y Batuecas.....	4	14	$7 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-4}$

Según el método de preparación, el oxígeno puede contener las impurezas siguientes:

Procedente del permanganato potásico.—Pequeñas partículas de MnO_2 arrastradas mecánicamente, anhidrido carbónico procedente de la combustión de materia orgánica y también de la descomposición de indicios de carbonato alcalino retenido por el permanganato, ozono.

Procedente del clorato potásico.—Partículas de sal sublimada arrastrada mecánicamente; la formación de ozono es problemática. En el caso que se emplee *catalizador* (MnO_2, Fe_2O3), *siempre* se producen óxidos de cloro.

Procedencia electrolítica.—Ozono, indicios de aire e hidrógeno.

Cuando se electrolisan lejías de sosa o potasa, se puede producir anhidrido carbónico; también puede contener humedad.

Estas impurezas se pueden eliminar completamente por vía química; la condensación es a veces ineficaz.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, y por una simple inspección del resumen hecho en la página 33, se puede deducir, teniendo presente las precauciones que cada autor ha tomado, las impurezas que podían contener las muestras de gas estudiadas por ellos.

En cuanto a los resultados de Scheuer, notablemente concordantes y que conducen a un resultado muy elevado, creemos que en ellos se ha cometido un error sistemático, en la lectura de la presión, por ejemplo.

Otro error sistemático que puede proceder de la acción del gas sobre los meniscos de mercurio (acción que puede atribuirse a indicios de impurezas tales como el mismo ozono), de los manómetros y barómetros, no aparece comprobado en el conjunto de datos anteriores. En efecto: se encuentran en el método del permanganato los resultados de Bruylants y Bytebier, algo débiles, y los de Germann, fuertes, y en ambos casos la técnica seguida es idéntica. Igualmente para el procedente del método electrolítico, al lado de los resultados debidos a Morley, francamente fuertes, tenemos los de Leduc, débiles, siendo la técnica la misma en los dos experimentadores; por último, tenemos los datos correctos de Morley (método del clorato) y los de Moles y Batuecas (permanganato), para los cuales el gas no tuvo contacto alguno con el mercurio de los aparatos de medida. Y junto a ellos se pueden señalar los datos, muy fuertes, de Scheuer, para los cuales las presiones se determinaron también independientemente.

Resumen y conclusiones

La discusión de los resultados modernos para la densidad del oxígeno nos conduce al valor medio más probable

$$L_o = 1.42891 \pm 0.00003$$

para el litro normal reducido a 0°,760 mm. y a la latitud de 45° y al nivel del mar, *deducido de 169 determinaciones parciales diferentes realizadas por doce autores diferentes con gas obtenido por tres métodos químicos diferentes.* La determinación se hizo, además, por tres métodos esencialmente distintos, a saber: el método de los matraces, el del volúmetro y el del flotador.

Tomando únicamente los datos más recientes, a saber: los de Bruy-

lants y Bytebier, los de Germann, los de Scheuer y los de Moles y Batuecas, la densidad media obtenida sería

$$L_0 = 1.42894,$$

prácticamente idéntica a la anterior.

El valor aceptado hasta ahora como más probable, $L_0 = 1.42905$, deducido de los resultados siguientes, muy concordantes en apariencia,

Thomsen	1.42906
Rayleigh	1.42905
Morley	1.42900
Germann	1.42905
Scheuer	1.42906

carece de justificación, ya que la concordancia no es más que aparente.

El nuevo valor propuesto difiere casi de $^1/_{10000}$ del anterior, y esta diferencia, aunque pequeña, tiene mucha importancia en cálculo exacto de los pesos atómicos basados en las medidas de las densidades gaseosas.

Para los usos corrientes puede redondearse el valor propuesto adoptando para el litro

$$L_0 = 1.4289,$$

ya que los errores inherentes al método de medida que no han podido eliminarse aun en la actualidad, son algo inferiores a $^1/_{10000}$, si bien no son tomados en cuenta por regla general.

Ya indicábamos al principio que el valor normal convencional de la intensidad de la gravedad adoptado por las Conferencias internacionales de pesos y medidas es $g = 980{,}665$ c. g. s. Refiriendo, pues, el peso del litro de oxígeno a las condiciones *normales*, o sea a 0° y a la presión de 760 milímetros en un punto donde el valor de la gravedad sea de 980,665 c. g. s., obtendremos

$$L_n = 1.42897,$$

o redondeado

$$L_n = 1.4290,$$

que representa el litro *normal*, independiente de las posibles variaciones en el valor experimental de g.

En todos los cálculos de densidades gaseosas conviene, sin embargo adoptar los valores no redondeados $L_0 = 1.42892$ o $L_n = 1.42897$, suprimiendo luego en el resultado las cifras que puedan suponer una precisión que exceda a $^1/_{10000}$ o $^1/_{20000}$.

El estudio que hemos llevado a cabo con el oxígeno carecería de valor dejándolo aislado; resulta, por lo tanto, necesario efectuar la misma revisión sistemática con todas las densidades de los demás gases, tarea que nos proponemos llevar a cabo. Próximamente daremos a conocer la revisión de los datos referentes al nitrógeno, y luego los del hidrógeno.

Madrid.—Laboratorio de Investigaciones físicas. (Sección de química-física).

Nueva revisión de la densidad normal del gas oxígeno

por

E. Moles y F. González-Núñez

(Presentado por B. Cabrera en 8 de febrero de 1922)

En un trabajo anterior publicado por uno de nosotros (1) se exponen los motivos que dieron lugar a esta nueva revisión experimental de la densidad normal del gas oxígeno.

Teniendo en cuenta el número considerable de trabajos publicados acerca de la misma constante, algunos de los cuales se han considerado justamente, durante mucho tiempo, como trabajos-patrón, hemos orientado el nuestro en el sentido de eliminar los puntos a nuestro parecer débiles, en los mencionados trabajos. Como puede verse en la Memoria citada, de los doce autores estudiados solamente lord Rayleigh utilizó oxígeno preparado por tres diferentes métodos; todos los demás lo prepararon por uno o, a lo sumo, dos métodos diferentes.

Por esta razón, y teniendo en cuenta que la técnica de la purificación física y la de las medidas ha sido llevada a un grado de perfección considerable en otros trabajos de esta índole, hemos dedicado nuestro esfuerzo al estudio del mayor número posible de métodos de preparación del gas en buenas condiciones de pureza. El estudio comparativo de los diferentes métodos nos ha permitido esclarecer ciertos puntos obscuros o contradictorios que se encuentran en la bibliografía química, demostrando además, mediante el control riguroso de las medidas de la densidad, que la preferencia dada a algunos de los métodos no está justificada.

Creemos indispensable advertir que los resultados de este trabajo se han expresado, como de costumbre hasta ahora, calculando el peso del litro de gas a 0°,760 mm. y reducido al nivel del mar y a los 45°. Al litro corregido en estas condiciones se le ha venido denominando *normal,* siguiendo las indicaciones de Morley y de Guye. Sin embargo, como el valor de $g_{45°}$ que interviene en la corrección de latitud está expuesto como

(1) V. E. Moles, esta Revista, pág. 9 (1922).

todo dato experimental, a correcciones futuras, aunque pequeñas, correcciones que implicarían variaciones en el valor del litro así definido, y como, por otra parte, en las Conferencias internacionales de pesas y medidas se ha adoptado convencionalmente para valor normal de la gravedad $g_n = 980.665$ c. g. s., la atmósfera normal está definida en este caso por una columna de mercurio de 0° de 76 cm. de altura y en un punto donde la gravedad valga 980.665 c. g. s. Por esta razón hemos creído conveniente introducir el concepto de verdadero *litro normal*, que será el reducido a las condiciones *normales* de 0° y bajo una atmósfera *normal;* litro normal que resultará, por tanto, independiente de las posibles variaciones en el valor de g_{45}.

Con objeto de introducir la menor confusión posible, hemos realizado, por tanto, el cálculo del litro referido a la latitud 45° y al nivel del mar, y al mismo tiempo indicamos el valor del litro que consideramos como verdadero *litro normal.*

DETERMINACIÓN DEL PESO DEL LITRO DE OXÍGENO

El método seguido es el descrito ya en otros trabajos recientes, modificación del antiguo de Regnault, en el que se utilizan varios matraces de capacidades comprendidas entre 200 y 800 ml. Las ventajas de este mé-

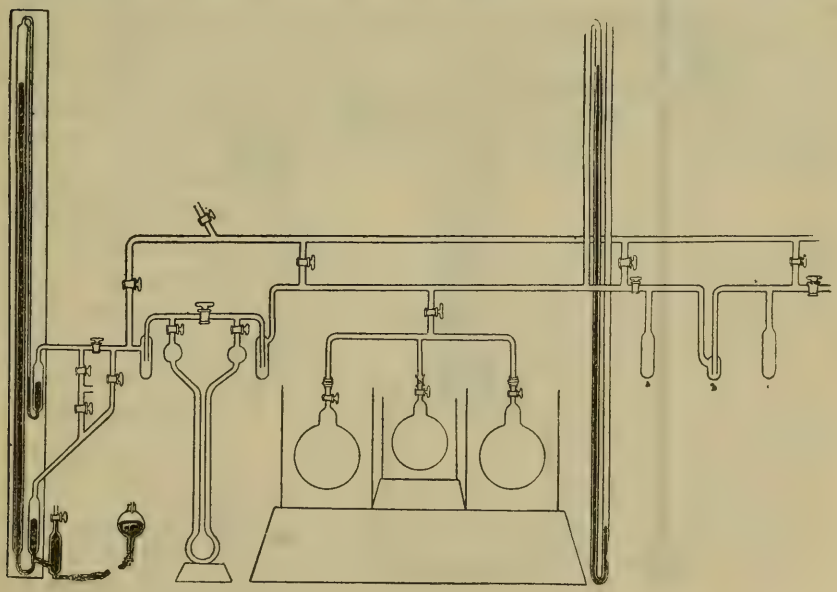


Fig. 1.ª

todo son las bien conocidas de eliminar errores de calibrado, de las condensaciones gaseosas superficiales, etc. Como es sabido, además, los matraces se pesan con un vacío relativamente variable (entre 0,1 y 3 mm.) con objeto de reducir al mínimo el error que pueda originar la capa gaseosa absorbida por las paredes internas del matraz.

El aparato empleado se representa en los esquemas adjuntos números 1, 2, 4, 6 y 7; consta esencialmente de tres partes: la de purificación química y obtenciones, la de purificación física y la de medidas; la primera parte se halla constituída por varios tubos de descomposición y los lavadores y tubos que contienen diversos reactivos. La segunda parte está formada por varios tubos de condensación (fig. 1) *a, a,* y el tubo de pequeño tamaño *b,* en el cual se ha hecho el borboteo. El aparato de medidas se halla unido con el resto del aparato por un manómetro compensador de

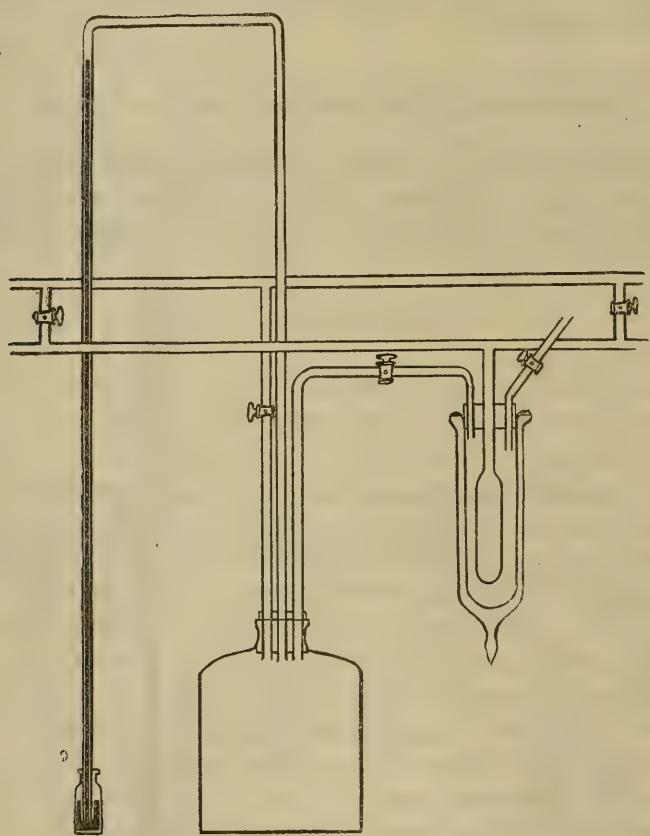


Fig. 2.ª

aceite de parafina en forma de U, para evitar que el oxígeno se ponga en contacto del mercurio del barómetro, y también como indicador sensible de pequeños cambios de presión. Respecto a las precauciones que deben tenerse en cuenta referentes a la limpieza, desecación y vaciado, así como también la comprobación del cierre perfecto, son bien conocidas y no creemos procedente repetirlas en este lugar (1).

Para la condensación del gas se emplea aire líquido a presión reducida, haciendo uso del dispositivo representado en la figura 2. El tubo de condensación está sumergido en el aire líquido contenido en un vaso Dewar, al cual se ajusta un tapón de goma con tres orificios, por los cuales pasan el cuello de la ampolla, un tubo con llave que pone en comunicación el interior del vaso con la atmósfera, y otro que le pone en comunicación con un frasco de cinco litros que sirve de regulador de presión. Esta última se lee sobre un manómetro provisto de una escala graduada en milímetros, apreciándose así las temperaturas correspondientes a las presiones de vapor del aire líquido. Para que el aislamiento de Dewar sea más perfecto, se coloca dentro de un segundo Dewar. El vacío se hace con una trompa de agua y, en caso necesario, con la de aceite.

Matraces calibrados.—Hemos empleado principalmente tres, usados ya anteriormente por Moles y Batuecas en sus trabajos. Uno de ellos, construído en Ginebra, se usó en las determinaciones de la densidad del gas bromhídrico y del gas etileno; los otros dos se construyeron en Madrid, y también fueron usados por aquellos experimentadores en las determinaciones de la densidad del fluoruro de metilo (2). Uno de estos matraces hubo que reconstruirlo al principio de este trabajo por efecto de una rotura, recalibrándole convenientemente. Juntamente con estos matraces se han usado, aunque en menor número de veces, otros tres construídos recientemente.

Todos ellos han sido recalibrados antes y después de las determinaciones reseñadas en este trabajo, siguiendo el clásico procedimiento de Travers, bien conocido y consignado con todo detalle por E. Moles (3). Los valores indicados más adelante son la media de dos determinaciones concordantes a la milésima de centímetro cúbico.

Estos matraces son de buen vidrio de Turingia, sin burbujas ni pliegues

---

(1) V., por ejemp., Baume (*J. Chim. Phys.*, t. VI, pág. 1.ª; 1908); E. Moles (*An. Soc. Esp. de Fís. Quím.*, t. XIV, pág. 433; 1916).

(2) V. Moles (loc. cit.) y Moles y Batuecas (*An. Soc. Esp. Fís. Quím.*, t. XVIII, pág. 211; 1920).

(3) V. Moles (loc. cit.).

en las paredes, las cuales tienen de uno a dos milímetros de espesor. Los cuellos, estirados al soplete junto a la base, llevan soldadas sendas llaves de Geissler, con tubo capilar, de unos siete u ocho centímetros de longitud, terminando en un enchufe plano al esmeril para unirlos al aparato; el matraz pequeño está provisto de un enchufe cónico; ambos medios permiten un cierre perfecto lubrificando con grasa Travers.

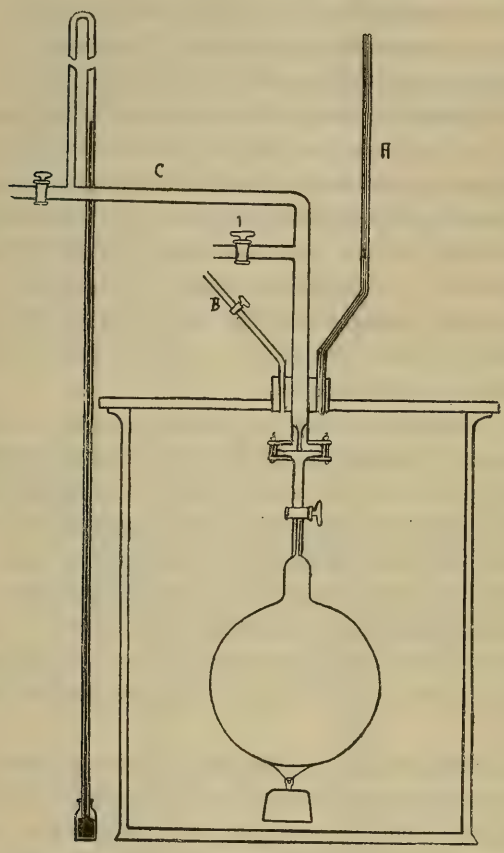


Fig. 3.ª

Los contrapesos son de vidrio de la misma procedencia, y han sido ajustados por el método hidrostático a $\pm 0{,}5$ cm³. Se hallan lastrados con un poco de mercurio para que su peso exceda algunos gramos del peso del correspondiente matraz, con lo cual en las dobles pesadas basta añadir pesas del lado de éste.

Cada matraz y contrapeso tiene un hilo de níquel para suspenderlo de la cruz de la balanza en las pesadas.

Es sabido que, por efecto de la elasticidad de las paredes de los matraces, se origina una disminución de volumen cuando están vacíos de aire, resultando un aumento de peso aparente que es necesario determinar para calcular la correspondiente corrección.

Esta corrección se ha determinado para los seis matraces usados por nosotros empleando el aparato representado en la figura 3 y siguiendo el procedimiento clásico. El capilar calibrado tiene un radio de 0,53 mm. y está dividido en milímetros, lo que permite una exactitud de lectura de 0.1×10^{-6}. El conjunto del aparato es de vidrio; la tapadera tiene el cierre

al esmeril lubrificado con grasa Travers y ajustada con cuatro pinzas de presión.

Las experiencias se efectúan como sigue: ajustadas las pinzas de presión, y conseguido un cierre perfecto de la tapadera, se llena el recipiente casi por completo de agua y se hace el vacío por el tubo H hasta que se elimine el aire disuelto en el agua. Hecho esto, se hace entrar agua por el tubo B hasta que no queden burbujas de aire en el interior del recipiente, y se hace que el capilar se llene hasta cierta altura. Se deja durante un período de tiempo, observando la posición del menisco en el tubo capilar, y conseguida la constancia de éste se hace el vacío en el matraz por el tubo C mediante una trompa de agua y se deja un corto espacio de tiempo hasta la nueva constancia en la posición del menisco; entonces se abre rápidamente la llave 1, dejando entrar aire de una manera brusca, anotando el desplazamiento de la columna en el capilar. La operación se repite varias veces (de cinco a seis) y se toma la media de ellas. La contracción ha sido determinada además por otros dos métodos por uno de nosotros con R. Miravalles. Aquí damos el resultado medio.

Respecto a la contracción que pueden sufrir los matraces por efecto del tiempo, el recalibrado hecho al fin del trabajo no ha demostrado variación ninguna.

Las constantes de los seis matracés empleados se consignan en el siguiente cuadro:

A	C	D	E
I.....	67×10^{-3} ml.	9.8 10^{-5} *g.*	793.68 ml.
II.....	24	4.5	619.38
III.....	13	6.7	220.26
2.....	80	14.0	647.71
3.....	50	9.8	580.49

En columnas representan los datos siguientes:

A, símbolo de los matraces; C, disminución de volumen al variar la presión atmósfera; D, aumento de peso por litro, teniendo en cuenta que en Madrid el peso de 1 cm. de aire pesa 0.0113 gr.; E, volumen real.

Grasas de llaves.—Se ha empleado una grasa Travers a base de parafina, vaselina y caucho, que es de uso corriente en las investigaciones de este género, y también se ha usado una grasa Kahlbaun a base de lanolina, con buenos resultados. En ningún caso se ha comprobado la acción señalada por Germann del oxígeno sobre estas grasas.

Bombas y trompas.—Los vaciados se han hecho con una trompa de agua, con una máquina neumática de aceite Guerike, modelo de la «Pulso-

meter Engineering C.°», de dos cuerpos de bomba, que da corrientemente un vacío de 0.2 mm., y, por último, con dos trompas de mercurio automáticas modelo Boltwood, acopladas en serie, con lo que se alcanzan vacíos de menos de 0.1 mm. Las trompas y bombas se hallan unidas al resto del aparato por medio de tubos, cloruro cálcico y anhídrido fosfórico.

Manómetros.—Como dispositivos auxiliares para seguir la marcha de los desprendimientos del oxígeno y el paso lento del gas sobre los tubos de anhídrido fosfórico en los diversos métodos de obtención empleados, se usaron monómetros de mercurio de aire libre de unos 90 cm. de longitud y de 1.5 mm. de diámetro. Para la determinación de las presiones residuales y las de cierre se ha utilizado un manómetro-barómetro del tipo Germann (1) perfeccionado por E. Moles (loc. cit.), perfeccionamiento que permite en cualquier momento rehacer el vacío en la cámara barométrica, si así conviene a causa de algún accidente fortuito, sin necesidad de desmontar el aparato. Las lecturas se hacen sobre una escala de vidrio fabricada por la casa O. Pressler, de Léipzig, colocada delante del tubo barométrico; esta escala se ha estudiado en este laboratorio con gran cuidado en un comparador de precisión, comparándola con un metro patrón de acero-níquel, resultando que a 0° el intervalo de 10 a 86 tiene una longitud de 759.96 mm., o sea que los resultados obtenidos por las lecturas directas han de venir disminuídos en 0.04, corrección que se ha hecho sobre cada una de las lecturas. En la manera de hacer estas últimas se ha tenido en cuenta las precauciones señaladas por E. Moles (loc. cit.).

Para estar seguros de que toda causa de error sistemático ha sido eliminada, hemos determinado la densidad del mercurio a 0°, empleado por nosotros en los barómetros. Las determinaciones las hemos verificado valiéndonos de un dilatómetro construído por la casa Bodin, de París, de vidrio duro, en el cual el recipiente tiene un volumen de 5.8349 c. c. y el de la columna es 0.07817 c. c., dividido en 250 partes. Las lecturas se hacen con auxilio de un anteojo, alcanzando una precisión de la 0.1 de división; es decir, que se determinan los volúmenes con una precisión de $\pm 0.5 \times 10^{-5}$.

Las pesadas han sido hechas con una buena balanza Rueprecht, sensible a $\pm$ 0.05 mgr. Los pesos se corrigen del empuje del aire y de una pequeña corrección de volumen por el menisco de la columna del dilatómetro. La precisión alcanzada en la pesada es de $\pm 0.1 \times 10^{-5}$ (el peso de Hg en cada determinación es 80 gr. próximamente).

---

(1) A. F. O. Germann, *Thèse Genève*, 1913.

Se han efectuado dos determinaciones, dando valores idénticos a D_{Hg} 13.5956, que es prácticamente idéntico al valor más probable indicado en las tablas de constantes físicas D_{Hg} 13.5955 (media de las determinaciones de Marek, 13.5956, y de Thiesen y Scheel, 13.59545).

Para proteger las superficies del mercurio libres del manómetro-barómetro y como indicador de pequeñas diferencias de presión, se ha utilizado un manómetro compensador de aceite de nafta en forma de U, cuyas ramas, de unos 50 cm. de longitud, se hallan interpuestas entre el manómetro-barómetro y los matraces calibrados.

Por la diferencia de densidades entre el mercurio y el aceite de nafta (16 : 1), es un excelente indicador de las diferencias de presión, puesto que una desviación del nivel de un milímetro en él, representa 0,06 mm. de mercurio, pudiendo, por tanto, garantizar las lecturas con una aproximación de $\pm$ 0.05 mm. Además, las medidas de presión se han hecho a presiones próximas a 760 mm., con lo cual se eliminan casi por completo las correcciones debidas a la desviación de la ley de Mariotte.

Balanzas.—Generalmente se ha usado una balanza Bunge (Hamburgo) sensible a $\pm$ 0.1 mgr. para una carga máxima de 1.000 gr. El cero se ha determinado antes y después de cada pesada en los tres matraces; se han hecho las pesadas por el método de las oscilaciones, con lo cual se alcanza una sensibilidad de 0.01 gr., pudiendo en todo caso garantizar sensiblemente a $\pm$ 0.05 mgr. La balanza está colocada en una doble caja de fieltro para protegerla de los cambios de temperatura. Las lecturas se hacen a un metro de distancia con un pequeño anteojo.

Se operó siempre por doble pesada a carga constante y teniendo los matraces, por lo menos, de cinco a seis horas en la caja de la balanza entre pesada y pesada.

La serie núm. 15 ha sido hecha y repesada en balanzas Sartorius, sensibles $\pm$ 0.05 mgr., y en las que, operando según el método antes expuesto, se consigue mayor grado de sensibilidad; circunstancia que hace poco probable un error personal que pudiera haberse cometido de una manera sistemática.

Pesas.—Las pesas empleadas son procedentes de la casa Scholl, de Ginebra, comprobadas por esta misma casa; han sido anteriormente usados por Moles y Batuecas en sus investigaciones sobre los gases etileno y fluoruro de metilo. Una de las cajas de pesas más comúnmente usada por nosotros, ha sido estudiada de nuevo; a continuación se da la tabla de correcciones correspondientes a las pesas empleadas:

Pesas grandes			Pesas pequeñas		
			50 cgr.	= 50 cgr.	$+ 0.25 \times 10^{-4}$
			20	= 20	— 0.07
5 gr.	= 5 gr.	$- 2.35 \times 10^{-4}$	10	= 10	+ 0.09
2	= 2	+ 0.06	10′	= 10	+ 0.34
1	= 1	+ 2.83	5	= 5	— 0.25
1′	= 1	+ 1.03	2	= 2	— 0.70
1″	= 1	+ 0.13	1	= 1	+ 0.25
			1′	= 1	+ 0.45
			1″	= 1	— 0.35

Preparación del oxígeno.—Podemos reunir en dos grupos los procedimientos seguidos para obtener oxígeno en condiciones de pureza y abundancia necesarias para el trabajo emprendido:

Primer grupo.—Procedimientos en caliente.

Segundo grupo.—Procedimientos en frío.

En el primero podemos agrupar todos aquellos métodos en los cuales el gas se desprende por descomposición de la substancia oxigenada a mayor o menor temperatura, tales son: la descomposición del permanganato potásico, la del clorato potásico, la de los óxidos metálicos (mercúrico y argéntico). En el primero y cuarto, el oxígeno desprendido va siempre acompañado de anhídrico carbónico; en el tercero, de óxidos de nitrógeno procedentes de la incompleta calcinación del nitrato mercúrico; y en el procedente de la descomposición del clorato patásico, como algunos autores indican, cloro libre u óxidos de cloro. Todas estas impurezas deben ser totalmente eliminadas por el paso del gas a través de reactivos convenientemente escogidos.

Al segundo grupo pertenece la descomposición electrolítica del agua de barita, en la que el oxígeno obtenido puede contener algo de hidrógeno y ozono.

Empleando estos diversos métodos se eliminan las causas de error sistemático sobre los resultados, procedentes de la preparación; siendo el número de métodos mayor y más variado que los restantes trabajos que se han hecho sobre este mismo tema. Así, por ejemplo, Germann sólo emplea la descomposición del permanganato; Morley, las descomposiciones del clorato y la electrolítica del agua; Scheuer, el método del clorato y el del permanganato. Hasta ahora ningún autor moderno ha utilizado en las determinaciones de la densidad la descomposición de los óxidos metálicos, los cuales proporcionan, sin embargo, oxígeno en muy buenas condiciones.

Además de los métodos anteriormente indicados, también se ha ensayado el método propuesto por Balmain, acción del ácido sulfúrico concentrado sobre el dicromato potásico en la proporción de una molécula-gramo del segundo y cuatro del primero, y la reacción entre el bióxido de bario y el ferricianuro potásico; el resultado obtenido al ensayar estos métodos es escaso o nulo cuando se trabaja en el vacío.

Marcha de las experiencias.—Se han hecho veinte series de medidas, de las cuales se terminaron con éxito diez y seis. En ellas se variaron cuanto fué posible las condiciones de obtención, purificación (física y química) y la manera de hacer las lecturas, las pesadas, etc. A continuación consignamos una exposición detallada de la manera como han sido obtenidas las series aceptadas.

Series de permanganato.—Serie núm. 2 de la tabla.—El producto empleado es comercial de la casa Merck, bien cristalizado; el gas obtenido sólo se hace pasar por una columna de pastillas de potasa de unos 28 a 30 cm. de longitud, y por una válvula de mercurio que sirve de indicador del desprendimiento y retiene el ozono. El aparato de producción (fig. 4) consta de tres tubos, en los cuales se pone el permanganato pulverizado, unidos a otro de unos 10 cm. de longitud, lleno de lana de vidrio, y éste a su vez a la columna de potasa. Existe en esta parte del aparato un manómetro auxiliar como indicador de la marcha de la obtención. La producción de gas se regula de manera que se produzcan unos tres litros en dos horas y media.

Serie núm. 5.—En esta serie se emplea un permanganato de la misma procedencia que en la anterior, finamente pulverizado y desecado: la longitud de columna de potasa sólida en pastillas se aumenta añadiendo al aparato otro tubo de unos 15 cm. de longitud.

Comparando los resultados de esta serie con los de la anterior y con los posteriormente obtenidos con oxígeno de la misma procedencia; es decir, del permanganato potásico, resulta que la purificación por sólo el paso sobre potasa sólida no es eficaz por completo, y que probablemente el anhídrido carbónico no es absorbido totalmente, por lo cual los resultados son algo fuertes.

Serie núm 11.—Se usa permanganato procedente de la oxidación y recristalización de los residuos de las operaciones anteriores; se presenta bien cristalizado en pequeños cristales; después de bien desecado y pulverizado, se coloca en los tubos de descomposición; el aparato se modifica de la manera siguiente: entre el tubo de lana de vidrio y la columna de potasa sólida se ha intercalado un lavador con tubo en espiral, lleno de agua de barita a saturación (4.5 por 100). Se produce en esta serie gran

cantidad de carbónico que se pone de manifiesto en el lavador de barita, debido a la existencia de carbonatos en el producto residual de las anteriores obtenciones de oxígeno, que al recristalizar son retenidos e impurifican en permanganato empleado, siendo probable que en presencia de permanganato o sus productos de descomposición se origine desprendi-

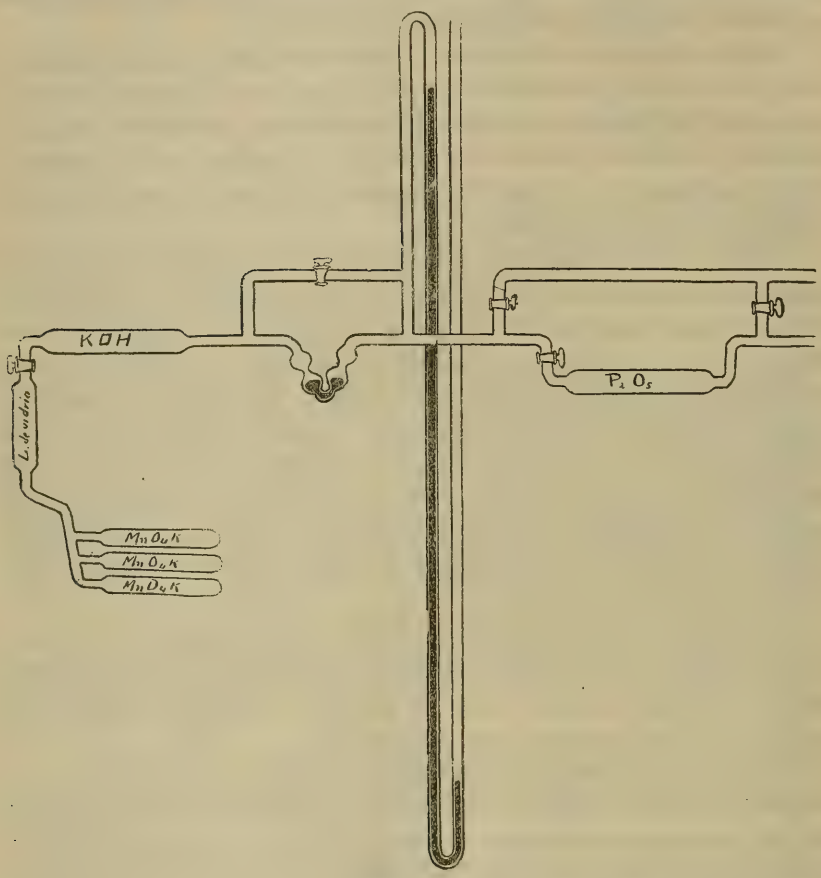


Fig. 4.ª

miento de carbónico procedente de aquellos carbonatos al ser sometida la mezcla a temperatura alta.

Sólo se han podido llenar dos matraces en esta serie a causa de haberse agotado la barita del lavador. Comparando estos valores con los anteriores y los siguientes, se descubre fácilmente la concordancia con los primeros; por lo tanto, es probable la existencia de indicios de carbónico también en este caso.

Serie núm. 14.—Producto Merk recristalizado cuidadosamente por

nosotros fuera de la acción de la luz y procurando evitar todo contacto con materia orgánica. El aparato utilizado en esta serie consta esencialmente de un tubo cañón de gran tamaño de vidrio infusible, con enchufe al esmeril que va unido a una serie de tres lavadores que contienen los dos primeros barita saturada, y el último solución de potasa cáustica al 50 por 100, unido este último a la columna de potasa sólida en pastillas y a la válvula de mercurio. También en esta serie se produce carbónico, pero en mucha menor cantidad que en el caso anterior; se pone de manifiesto en el primer lavador de barita; en el segundo sólo se observa ligero enturbiamiento, casi nunca precipitado, regulando bien el paso del gas.

La media de esta serie es algo más débil que las anteriores y concordante con los datos obtenidos posteriormente, lo cual muestra la necesidad de lavar el gas por los reactivos indicados; de lo contrario, la purificación no es completa.

Serie núm. 13.—El permanganato potásico empleado en esta serie es comercial, recristalizado en el laboratorio con todo cuidado y teniendo en cuenta las mismas precauciones que en la serie anterior; el aparato es el mismo sin modificación alguna. El gas se condensa y se le somete a la purificación física por medio de borboteos y destilaciones fraccionadas; se llenan los matraces sucesivamente con la porción media. Para esta operación se ha hecho uso del aparato representado en la figura 1, que consta de dos condensadores y un borboteador *b* que da resultados inmejorables para esta manipulación; el enfriamiento se hace con aire líquido a baja presión, empleando el dispositivo ya anteriormente descrito (fig. 2).

Las pesadas de esta serie han sido repetidas por los señores Payá y Clavera en sus balanzas y empleando las cajas de pesas usadas por ellos en sus trabajos; los resultados son completamente concordantes con los ya obtenidos por nosotros.

Serie núm. 15.—La muestra de gas que ha servido para obtener esta serie procede de un permanganato idéntico al empleado en la serie anterior; el aparato es el mismo y las manipulaciones también; el gas se condensa y fracciona. Por efecto de una rotura fortuita en el aparato, se hace el equilibrio a 0° con una presión igual a la atmosférica, pudiéndose sólo aprovechar dos matraces.

Si comparamos la media de los resultados de estas dos series con los de las anteriores obtenidas purificando el gas sobre barita saturada (series 11, 14 y 18), veremos que la divergencia de los valores de su media no alcanza el límite de error del método.

Series de gas no condensado		Series de gas fraccionado	
Núm. 11	1.42914	Núm. 13	1.42878
» 14	1.42891	» 15	1.42890
» 18	1.42860		1.42884
	1.42888		

Esto pone de manifiesto que el fraccionamiento del gas no origina variación sensible en la densidad; por lo tanto, que la purificación química ha sido completa y eficaz.

Serie núm. 18.—Se ha hecho con permanganato recristalizado y haciendo pasar el gas por los lavadores de barita y potasa, igualmente que en los casos anteriores; sólo se ha suprimido en esta serie el paso por la válvula de mercurio, usando en su lugar, para descomponer el ozono que pueda formarse, un tubo de unos 25 cm. de longitud lleno de asbesto platinado calentado a la temperatura de unos 250° a 350° mediante una resistencia eléctrica; la temperatura se ha medido con un par termoeléctrico unido a un miliamperímetro.

Comparando estos resultados con los de las series anteriores, se pone de manifiesto la eficacia de la válvula de mercurio, que destruye totalmente el ozono producido en este método de obtención.

Como control en este método hemos hecho el siguiente ensayo: se ha unido el aparato productor con un lavador de barita saturada después de la columna de potasa sólida, y a continuación se ha colocado un tubo que va sumergido en una solución de ioduro potásico; hecho el vacío a 0.1 mm. en todo el aparato, y lavado con oxígeno de experiencias anteriores, se hicieron pasar unos tres litros de gas a través de ambos reactivos con una velocidad igual a la llevada en los llenados de los matraces: terminado el paso de todo el gas, no se ha obtenido ni enturbiamiento patente en la barita, ni coloración en la solución de ioduro; por lo tanto, el gas empleado en las determinaciones no contiene ni ozono ni anhidrido carbónico en proporción suficiente para ser descubierto por tales reactivos. Calculada la cantidad de gas carbónico que el oxígeno de las series altas deben contener con respecto de la desviación que estas series presentan, referidas a la media general, resulta ser de un 3 por 10.000, proporción que debería aparecer y ponerse de manifiesto por los reactivos anteriores, en caso de existir. Igualmente ocurre para el ozono, puesto que el gas habría de contener 0.3 por litro, cantidad que también sería descubierta por el reactivo correspondiente; luego ninguno de estos cuerpos existe en el gas estudiado.

Series de clorato potásico.—Series núms. 4 y 7.—Estas dos series han sido obtenidas con oxígeno procedente de clorato potásico recristalizado varias veces; la descomposición sólo se lleva a cabo en la primera fase de la reacción

$$2ClO_3K = ClK + ClO_4K + O_2$$

para evitar el empleo de una temperatura muy elevada. El tubo de descomposición es muy ancho (3 cm. de diámetro), unido a un tubo más estrecho lleno de lana de vidrio, en la cual se deposita un sublimado blanco en el transcurso de la obtención; el gas se le ha hecho pasar por la columna de potasa sólida y por la válvula de mercurio.

De la crítica de los resultados contenidos en la tabla y correspondientes a este método, se deduce que, dadas las condiciones de la obtención, el gas producido por este método es el más puro y que en él no existen óxidos de cloro, supuestos por algunos autores, y a los cuales se atribuyen los errores de sus investigaciones; tampoco acompaña a este oxígeno cloro libre, puesto que, según el proceso seguido en su obtención, es imposible que se produzca. A baja temperatura no se ataca el vidrio del tubo, y, por tanto, la sílice no puede actuar como catalizador, produciendo la descomposición en tal sentido, como indica Stas (1).

Series de óxido mercúrico.—El óxido empleado es procedente de la casa Erba, de Milán, existente en el comercio para usos médicos (oftalmología). Se coloca en un tubo de cuarzo y se calcina fuertemente hasta principio de descomposición; las porciones primeramente obtenidas contienen óxidos de nitrógeno, seguramente procedentes de algo de nitrato mercúrico básico retenido en el óxido, imperfectamente calcinado. Esto se puso de manifiesto por el ataque de las superficies libres de mercurio de los manómetros, siendo necesario en la primera serie (núm. 6 de la tabla) iniciar la descomposición en todo el óxido contenido en el tubo, haciendo a continuación un vacío lo más perfecto posible en todo el aparato y lavando varias veces con oxígeno obtenido posteriormente.

En la serie núm. 8, la calcinación se ha hecho fuera del aparato, en un crisol de porcelana y en contacto del aire, descomponiendo en el aparato posteriormente este óxido; así tratado, no da gas que ataque el mercurio de los manómetros.

El gas obtenido siguiendo este método, se ha hecho pasar por lana de vidrio, por la columna de potasa sólida y por la válvula de mercurio. El aparato empleado es el mismo que se usó en las primeras series de per-

(1) Stas *(Chem. News.*, t. LXXIII, pág. 15; 1896).

manganato potásico; sólo se han substituído los tres tubos cañones por el tubo de cuarzo que contiene en este caso la substancia que se descompone.

Series de óxido de plata.—El óxido de plata empleado en este método se ha obtenido por dos métodos diferentes; el primero, precipitando una solución de nitrato de plata puro, obtenido con plata purificada, según el método descrito por Moles y Batuecas (1), por solución concentrada de potasa cáustica pura, en contacto del aire, lavando el precipitado obtenido hasta que las aguas de lavado no contengan nitrato. Después de decantado del líquido, se colocó en un desecador sobre ácido sulfúrico y al vacío. La descomposición se hizo en tubo de cuarzo y calentando con un hornillo eléctrico, midiendo la temperatura de descomposición con un par eléctrico, con lo cual se ha podido comprobar que no corresponde a la asignada por Lewis, sino a la encontrada por V. Kohlschütter y E. Eydmann (*Ann.*, t. 398, pág. 8; 1913); es decir, que comienza a los 300°, produciéndose totalmente a los 450° ó 500°; determinada la densidad del gas así obtenido, sólo haciéndole pasar por la columna de potasa sólida, se obtiene la serie siguiente:

1.4293, 1.4294, 1.4317, media 1.4301;

gas muy pesado, que debe contener anhidrido carbónico en bastante cantidad.

Con este mismo óxido de plata se hizo otra serie (núm. 10), pero haciendo pasar previamente el gas por dos lavadores de barita y uno de potasa cáustica concentrada, además de su paso sobre la columna de potasa sólida (fig. 6). El primer lavador acusa la presencia de gas carbónico en bastante cantidad; pero todo él es retenido por este primer lavador, no notándose ningún enturbiamiento en el segundo.

Las series núms. 16 y 17 se han obtenido empleando un óxido de plata preparado siguiendo el segundo método de obtención, que consiste en lo siguiente: la precipitación del nitrato de plata puro se practicó con barita diluída, vertiendo aquel reactivo sobre esta solución, para que así siempre el nitrato se encuentre en presencia de un buen exceso de solución alcalina; esta precipitación se hizo en un frasco de unos 10 litros de capacidad, cuya atmósfera se hallaba exenta de anhidrido carbónico; los lavados de este precipitado se hacen en este mismo frasco, evitando en lo posible de este modo el contacto del cuerpo con la atmósfera; para efectuar los

(1) *J. Chim. Phys.*, t. 17, pág. 537; 1919.

últimos lavados y recoger el precipitado de óxido, se ha empleado el aparato representado en la figura 5. Aquél consta de un filtro de amianto lavado y de dos embudos acoplados por un anillo de goma. La filtración se hizo a la trompa pasando aire descarbonatado; la desecación se hizo sobre ácido sulfúrico al vacío, evitando cuidadosamente todo contacto con el carbónico del aire y con materia orgánica. A pesar de todos

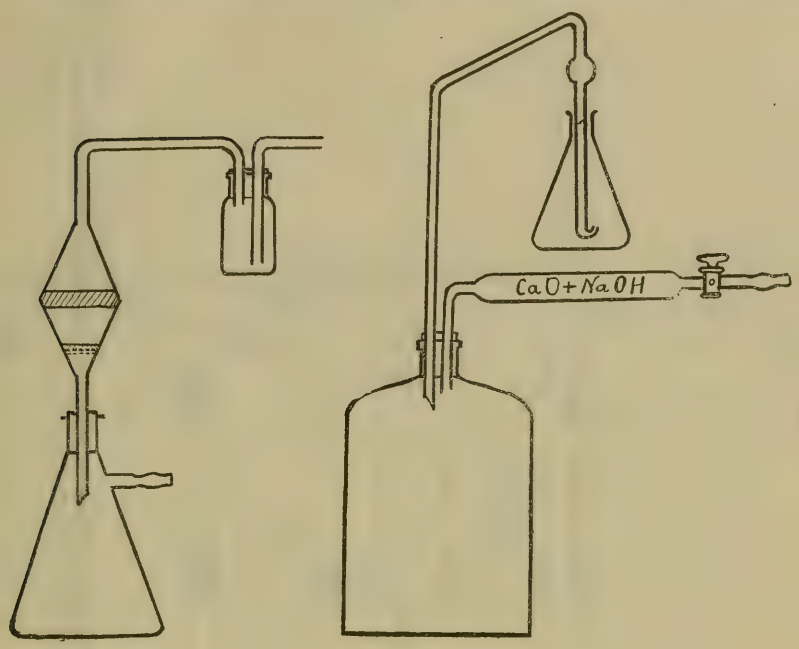


Fig. 5.ª

estos cuidados, no ha sido posible obtener un producto completamente exento de carbónico.

El gas obtenido se hizo pasar por los lavadores de barita y potasa, poniéndose de manifiesto en el primer lavador de barita el carbónico, sobre todo en las primeras porciones de gas obtenido.

También se ha podido observar la absorción del carbónico por el óxido de plata no descompuesto, lo cual nos demuestra la gran avidez por este cuerpo del óxido de plata, aun estando perfectamente seco.

La descomposición en estas series también se hizo en un tubo de cuarzo.

Series con oxígeno electrolítico.—Las series núms. 19 y 20 han sido obtenidas con oxígeno procedente de la electrólisis de una solución de hidróxido bárico saturada en frío con una corriente de 1.80 amperios.

La operación se ha efectuado en el aparato representado en la figura 7, que consta del voltámetro, cuyos electrodos son dos láminas de platino de unos 3.5 cm.^{2} de superficie; tiene la forma de U, siendo el diámetro de las ramas de unos 3 cm. Se halla unido con tres lavadores, dos de los cuales contienen solución de barita saturada, y el otro una de potasa concen-

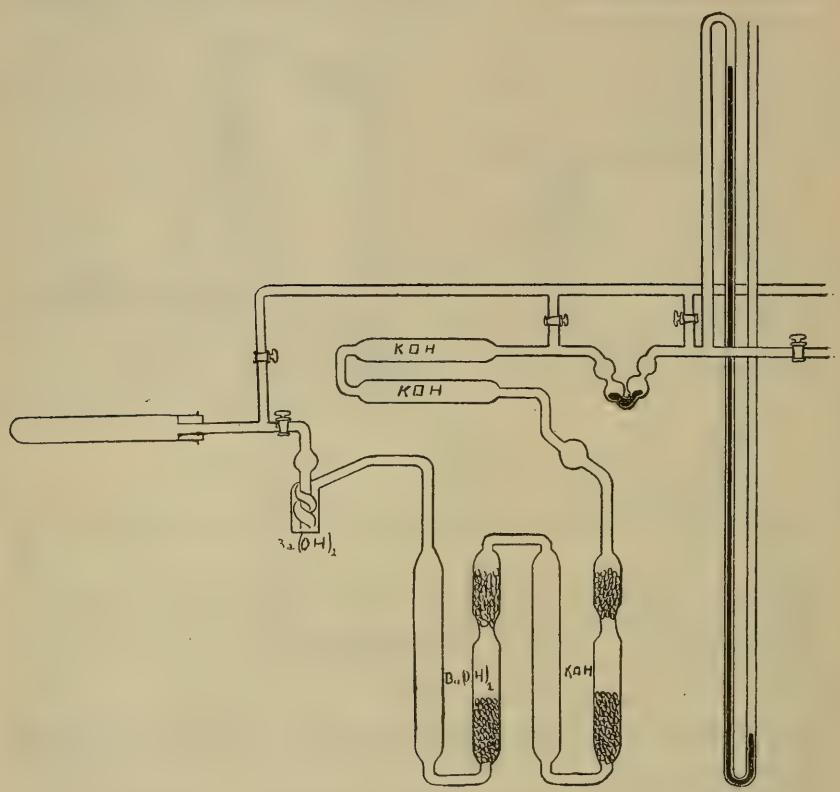


Fig. 6.ª

trada; además el aparato tiene un tubo de bolas que contiene mercurio y un tubo de 25 cm. de longitud lleno de amianto platinado, calentado por una resistencia eléctrica de hilo de níquel a unos 450° a 500°. Este último tubo comunica con la columna de potasa sólida y con los tubos de anhidrido fosfórico, enlazando finalmente con el aparato de medidas y purificación física.

Esta parte del aparato tiene un manómetro auxiliar para seguir la marcha de la obtención. El voltámetro se refrigera con agua corriente que circula por el recipiente A.

Las muestras de oxígeno de las dos series consignadas en la tabla han sido obtenidas de la manera siguiente:

Hecho el vacío en todo el aparato lo más perfecto posible (a 0.1 mm. de mercurio), y calentado el amianto platinado a la temperatura conveniente, se conecta el voltámetro; el gas oxígeno producido en la rama B

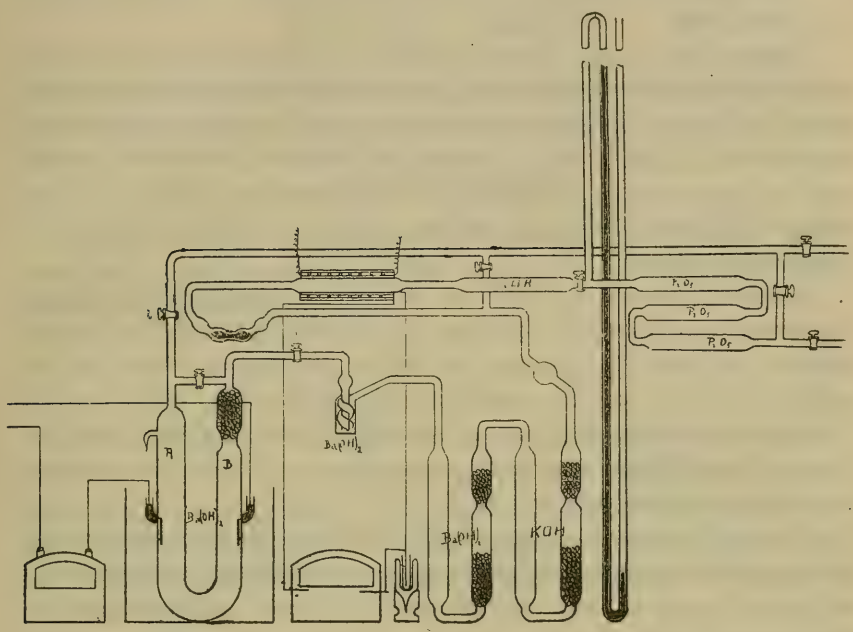


Fig. 1.

se le hace salir por la llave 1, de manera que sea muy lenta la corriente que se establece; el hidrógeno producido en la rama B, en volumen doble, se le hace salir por la llave 2, cuyo tubo se halla directamente unido a la trompa de agua; regulando ambas llaves se consigue, no sin dificultad, un paso uniforme del gas por todo el aparato de purificación. El aparato se mantiene en marcha durante unas cuatro horas sin refrigerar ni aprovechar el oxígeno producido, para que el mismo desprendimiento del gas desaloje el aire que aun puede contener la barita.

Hecho esto se enfría el electrolito y se procede a un vaciado perfecto de todo el aparato: luego se pone en marcha pasando una corriente de 1,8 a 2 amperios, teniendo cuidado de que el paso del gas sea muy lento a través del amianto platinado para que los indicios de hidrógeno que por difusión puedan acompañar al oxígeno se oxiden bajo la acción catalítica

de aquél a la temperatura de 450° a 500° (en el curso de las experiencias se nota la formación de gotitas de agua a la salida del tubo que contiene el catalizador).

El mercurio de la válvula aparece notablemente atacado (indicio de ozono).

Para obtener la cantidad necesaria para cada serie se han empleado unas ocho horas.

Resultados.—De las 20 series hechas sólo se consignan en la tabla 16; las series desechadas son aquellas que han resultado totalmente discordantes por tratarse de gas pesado en exceso por la presencia de anhidrido carbónico. La serie núm. 12 tampoco se consigna por haberse comprobado que, por efecto de un accidente fortuito durante su obtención, el barómetro dió indicaciones falsas por haber entrado un indicio de aire en la cámara barométrica.

Las series núms. 2, 5, 11, 13, 14, 15 y 18 son de oxígeno procedente del permanganato potásico; las núms. 4 y 7 son procedentes del clorato potásico; las núms. 6 y 8 procede su oxígeno del óxido mercúrico; las números 10, 16 y 17 con el obtenido con el óxido de plata, y las núms. 19 y 20 de la electrolisis de la barita; todas ellas (salvo dos) tienen tres valores correspondientes a tres matraces usados en cada serie, los cuales se han llenado simultáneamente.

En la tabla reunimos los datos en diez columnas, en las cuales se agrupan los datos siguientes: en las dos primeras, el número de las series y el símbolo de los matraces empleados; en la tercera, encabezada por P_r, los presiones residuales o de cierre; la P_t reúne las presiones leídas; en t se agrupan las temperaturas medias de los dos termómetros determinadas a la 0.01 de grado, colocados a los lados del tubo barométrico y a diferente altura; en la P_0 se consignan las presiones (P_t-p_r) corregidas a 0°; la S, los pesos de gas; en la L_b, los litros brutos; en la L_0, los litros normales, y en la última, las medias correspondientes a cada serie.

El litro bruto (L_b) se calcula por la fórmula

$$L_b = \frac{760}{P_0} \cdot \frac{S}{C},$$

en la que intervienen los factores S, C, P_0, que son, respectivamente, el peso del gas, la capacidad del matraz y la presión corregida.

Sobre el llamado litro bruto se hacen las correcciones siguientes:

Corrección de altitud y latitud.—Se ha hecho teniendo en cuenta que el valor de la intensidad de la gravedad en Madrid es de .979977 para el Observatorio, que se halla a los 40° 24′ 30″ y a 655 m. sobre el

nivel del mar. El laboratorio donde se han hecho las presentes investigaciones se encuentra (según los datos suministrados por el Instituto Geográfico) a los 40° 26′ 30″ y a 682 m. de altitud; por lo tanto, la intensidad de la gravedad será .979972, luego la relación respecto al valor de g a 45° será

$$\frac{g_M}{g_{45}} = \frac{.979972}{.980616} = 0.999344,$$

cuya diferencia de la unidad es 656×10^{-5}. La corrección de altitud y latitud constante para todas las determinaciones será

$$L_0 \times 656 \times 10^{-5} = 0.000937.$$

Corrección por el empuje sobre las pesas.—Se ha hecho, como todas estas correcciones, sobre el litro bruto, y es constante para todas las determinaciones, siendo igual a

$$\frac{1.4289}{8.4} \times 0.00113 = -0.00019.$$

Corrección por la desviación de la ley de Boyle y Mariotte.—Para esta corrección se ha empleado el coeficiente determinado por Jaquerod y Scheuer (1) 1.3×10^{-6}. Los valores de esta corrección varían con los de P_0; es constante para cada serie, puesto que en cada una de éstas la presión es la misma para sus valores. Para cada serie de las consignadas en la tabla son:

Series	Correcciones		Series	Correcciones	
2	+ 6	$\times 10^{-6}$	7	− 7	$\times 10^{-6}$
5	− 2	»	6	+ 12	»
11	+ 2	»	8	+ 7	»
14	− 2	»	10	− 30	»
15	+ 112	»	16	− 13	»
13	− 1	»	17	− 3	»
18	+ 4	»	19	− 32	»
4	− 2	»	20	+ 10	»

Corrección de la contracción de los matraces.—Esta corrección se hace sobre cada dato según el matraz usado. El valor por litro y refe-

(1) Jaquerod y Scheuer: *Mem. Soc. Phys. de Genève*, t. XXXV, pág. 659 (1908).

rido a 760 mm. de presión ya se ha consignado en la tabla correspondiente a las constantes de los matraces).

A título de ejemplo hemos creído procedente consignar con todo detalle el cálculo de una de las series.

Cálculo de la serie 10

Presión leída	779.50
» residual	0.5
	779.00
Corrección de la regla	0.04
	778,96
Corrección de temp. para la regla	4.06
	774.90 (P_0)

Matraces	I	II	III	
Peso de gas (s.)	1.15539	0.90141	0.32084	
Peso del litro bruto a 0°	1.42774	1.42736	1.42863	
Correcciones:				
Reducción al vacío	— 0.000190	— 0.000190	— 0.000190	
Compresibilidad	— 0.000030	— 0.000030	— 0.000030	
Altitud y latitud	+ 0.000938	+ 0.000938	+ 0.000938	
Contracción	+ 0.000098	+ 0.000045	— 0.000067	
	+ 0.000816	+ 0.000763	+ 0.000785	
Peso del litro normal	1.42856	1.42813	1.42942	1.42870

Medidas de la densidad del oxigeno a 760 mm.

Ser.	Mat.	P_r	P_t	t	P_0	s	L_b	L_0	Medias
						OXÍGENO DEL PERMANGANATO			
2	I	0.6	760.61	23.15	756.95	1.12895	1.42815	1.42899	
	II					0.88068	1.42760	1.42840	
	III					0.31335	1.42837	1.42918	1.42886
5	I	0.6	765.16	25.90	761.11	1.13523	1.42825	1.42909	
	II					0.88580	1.42805	1.42885	
	III					0.31516	1.42876	1.42957	1.42917
11	I	1.5	764.66	29.15	759.29	1.13253	1.42826	1.42910	
	III					0.31432	1.42837	1.42918	1.42914
13	III	1.0	764.48	14.9	761.48	0.31500	1.42734	1.42817	
	2					0.92690	1.42826	1.42918	
	3					0.83063	1.42815	1.42900	1.42878

Ser.	Mat.	P_r	P_t	t	P_0	s	L_b	L_0	Medias
14	I	0.2	763.36	15.25	761.13	1.13483	1.42771	1.42855	
	II	0.15			761.18	0.88623	1.42861	1.42941	
	III					0.31501	1.42795	1.42876	1.42891
15	II	0.0	705.86	18.15	703.64	0.81931	1.42874	1.42964	
	III					0.29105	1.42723	1.42815	1.42890
18	II	1.5	759.96	12.0	756.87	0.88106	1.42837	1.42917	
	III					0.31310	1.42738	1.42819	
	2					0.92082	1.42753	1.42843	1.42860
						OXÍGENO DEL CLORATO			
4	I	0.6	764.96	26.35	760.85	1.13441	1.42770	1.42854	
	II					0.88511	1.42743	1.42823	
	III					0.31487	1.42794	1.42875	1.42851
7	I	0.4	767.56	27.10	763.54	1.13868	1.42803	1.42887	
	II					0.88877	1.42828	1.42908	
	III					0.31589	1.42752	1.42833	1.42876
						OXÍGENO DEL ÓXIDO DE MERCURIO			
6	II	0.4	757.26	25.28	753.46	0.87721	1.42856	1.42936	
	III					0.31192	1.42843	1.42924	1.42930
8	I	1.9	771.16	27.70	765.54	1.14121	1.42746	1.42829	
	II					0.89123	1.42849	1.42928	
	III					0.31712	1.42888	1.42968	1.42908
						OXÍGENO DEL ÓXIDO DE PLATA			
10	I	0.5	779.46	29.90	774.90	1.15539	1.42774	1.42856	
	II					0.90141	1.42736	1.42813	
	III					0.42084	1.42863	1.42942	1.42870
16	III	0.4	769.31	16.90	766.65	0.31744	1.42868	1.42947	
	2	0.25			766.80	0.93333	1.42819	1.42908	
	3					0.83658	1.42838	1.42921	1.42925
17	II	0.4	765.96	16.40	763.37	0.88821	1.42770	1.42850	
	III					0.31594	1.42806	1.42887	
	2	0.25			763.52	0.92949	1.42842	1.42932	1.42890
						OXÍGENO ELECTROLÍTICO			
19	III	0.75	779.01	16.5	776.02	0.32118	1.42808	1.42886	
	2					0.94422	1.42769	1.42856	
	II	0.65			776.13	0.90355	1.42848	1.42924	1.42889
20	III	0.8	757.86	15.9	754.96	0.31239	1.42774	1.42855	
	II					0.87907	1.42875	1.42956	
	2					0.91900	1.42831	1.42922	1.42911
								1.42892	1.42892

La divergencia extrema es de 11×10^{-4}. El error medio sobre cada determinación aislada, calculado por la fórmula

$$\Delta_2 = \frac{\sqrt{\Sigma d^2}}{\sqrt{n-1}}$$

es de $\pm$ 0.00045; es decir, de 3.2×10^{-4} con relación a la media general. El error medio sobre la media aritmética, calculado por la fórmula

$$\Delta_3 = \frac{\sqrt{\Sigma d^2}}{\sqrt{n(n-1)}}$$

es de $\pm$ 0.00007, o sea de 0.47×10^{-4}.

Para los errores probables se admite, como se hace generalmente, el tercio de los anteriores; por lo tanto, éstos serán 2.12×10^{-4} para las determinaciones aisladas, y 0.32×10^{-4} con respecto a la media aritmética.

La media aritmética de las 45 determinaciones efectuadas es, por lo tanto,

$$L_0 = 1.42892 \pm 0.00007.$$

Las medias correspondientes a los cinco matraces empleados son:

Matraces	Medias
I	1.42875
II	1.42899
III	1.42890
2	1.42896
3	1.42910
	1.42894

la media de las medias de los matraces, que es completamente igual a la general anteriormente hallada.

Igualmente consideramos de sumo interés consignar las medias referentes a los diversos métodos de preparación del oxígeno empleado.

Métodos	Medias	Dif. a la med. gen.	Det.
Del MnO_4K	1.42890	-0.1×10^{-4}	19
Del ClO_3K	1.42863	-2.0	6
Del HgO	1.42917	$+1.1$	5
Del Ag_2O	1.42895	$+0.2$	9
Del electrolítico	1.42900	$+0.5$	6
	1.42893		45

esta media general de los métodos difiere de la de las 45 determinaciones aisladas en menos de $\frac{1}{142000}$. Si se comparan las diferencias que presentan estas medias y las que presentan las correspondientes a las series o las de los matraces, se descubre son del mismo orden. Parece, por lo tanto, eliminada toda causa de error sistemático que hubiera podido cometerse, justificándose así de otro modo la media adoptada.

Los errores metódicos, expresados en diezmilésimas, son:

Para los calibrados.....	$0.26 \cdot 10^{-4}$
Para las pesadas.....	1.00 »
Para la presión.....	1.32 »
Para la temperatura.....	0.37 »

Por lo tanto, el error metódico probable medio será:

$$\sqrt{0.26^2 + 1.00^2 + 1.32^2 + 0.37^2} \times 10^{-4} = 1.75 \times 10^{-4}.$$

El mismo error para la media de las 45 determinaciones es:

$$\frac{1.88 \times 10^{-4}}{\sqrt{45}} = 0.26 \times 10^{-4},$$

que resulta del mismo orden que los obtenidos, comparando los resultados reunidos en la tabla.

Por cuanto anteriormente se ha expuesto y reuniendo los datos por nosotros obtenidos y los homogéneamente calculados por uno de nosotros (1):

Jolly (Munich).....	1.42892	7
Lord Rayleigh (Londres).....	1.42894	16
Morley (Cleveland, Ohío).....	1.42892	41
Leduc (París).....	1.42880	6
Gray (Bonn).....	1.42891	8
Jaquerod y Tourpaian (Neuchatel).....	1.42890	14
Bruylants y Bytebier (Lovaina).....	1.42878	10
Germann (Ginebra).....	1.42905	22
Scheuer (París).....	1.42910	31
Moles y Batuecas (Madrid).....	1.42890	13
Moles y González (Madrid).....	1.42892	45
	$L_0 =$ 1.42892	213

podremos, por lo tanto, afirmar que el valor más probable para la densidad del oxígeno es:

$$L_0 = 1.42892,$$

media de 213 determinaciones.

Bajo las condiciones *normales* de 0° y la atmósfera normal (es decir, una columna de 76 cm. a 0° y en un lugar donde la intensidad de la gravedad es 980,665 c. g. s.), el valor normal será:

$$Lo_n = 1.42897.$$

(1) Moles (l. c.).

ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LOS VALORES PATRONES DE ESTEQUIOMETRÍA

Como es sabido, en la determinación de los pesos atómicos sólo se consideran como fundamentales un corto número de valores, tomándose éstos como patrones de referencia para deducir todos los demás. Entre estos valores patrones *hay dos primordiales*, el oxígeno y el hidrógeno; al primero se refiere todo el sistema actual de pesos atómicos; el hidrógeno fué tomado como base en otra época. Son bien conocidas las discusiones habidas acerca de la adopción de estos patrones, y aun en el momento actual ha surgido de nuevo el mismo asunto al patrocinar algunos químicos la readopción del patrón hidrógeno.

La relación H : O ha sido, por lo tanto, motivo de numerosos estudios desde muy antiguo y puede determinarse por pesada y por volúmen. En el primer caso no interviene el valor de las densidades gaseosas. En cambio, cuando se determina la relación de los volúmenes para la deducción de los pesos atómicos, hace falta conocer las densidades.

Si el oxígeno y el hidrógeno fueran gases perfectos, la relación de los volúmenes sería exactamente de 1 : 2, pero como ambos gases se desvían de la ley de Boyle-Mariotte, y precisamente en sentido contrario, la relación difiere algo de 1 : 2. Las determinaciones recientes y exactísimas de Burt y Edgar (1) conducen a

$$H : O = 1 : 2.00288,$$

como valor medio de 63 determinaciones. A partir de la relación de densidades indicadas por Morley, Burt y Edgar calculan

$$H = 8 \times 2.00288 \frac{0.089873}{1.42900} = 1.0077,$$

mientras que con el valor más exacto hallado por nosotros para el oxígeno, concordante con la media general de otros autores y tomando para el hidrógeno la densidad deducida de las medidas de Taylor (2), corregida por Guye (3) y referida al oxígeno igual a 1.42892, hallamos:

$$H = 8 \times 2.00288 \frac{0.089850}{1.42892} = 1.00753.$$

La variación en el valor de H se produce en el sentido previsto por

(1) *Trans. Roy. Soc. A.*, t. CCXVI, pág. 393; 1916.
(2) *Phys. Rev.*, t. X, pág. 653; 1916.
(3) *J. Chim. Phys.*, t. XVI, pág. 51; 1918.

Guye (l. c.; Leduc calculó 1.0076 a partir de sus datos). Calculando con nuestro valor para el exígeno y con la densidad *escogida* por Morley para el H = 0.089873, se deduce

$$H = 8 \times 2.00288 \frac{0.089873}{1.42892} = 1.00778.$$

La densidad del hidrógeno deducida de las medidas de Taylor por la fórmula exacta de Guye (l. c.),

$$l = \frac{l'p'}{p_1} [1 - a'(p - p') + a(p_1 - p],$$

resulta, según se ha dicho, adoptando para l′ el valor 1.42892,

$$L_0 = 0.089850 \text{ (1)}.$$

El volumen *molecular normal* teórico deducido recientemente por van Laar (2), a partir de $L_0 = 1.42905$ y $B_0 = -1028 \times 10^{-6}$ y aplicando la fórmula $M = V_a . L_0 (1 + B_0)$ es

$$V_a = 32 : 0.00142756 = 22415.6 \text{ c. c.}$$

se convertirá en

$$V_a = 32 : 0.00142744 = 22417.6 \text{ c. c.};$$

y como este valor interviene en todos los cálculos de los pesos moleculares de los gases por el método de las densidades límites, resultarán todos ellos aumentados en

$$+ \frac{2}{22417} = 0.9 \times 10^{-4},$$

o sea cerca de 1×10^{-4}. Así, por ejemplo, el peso molecular del ácido bromhídrico hallado por Moles (3),

$$BrH = 80.933$$

se convertirá en

$$BrH = 80.944,$$

de donde

$$Br = 79.936,$$

en lugar de 79.926 calculado anteriormente. En cambio, el peso atómico

---

(1) Leduc da el valor más bajo aún, 0.089823.

(2) *J. Chim. Phys.*, t. XVII, pág. 268; 1919.

(3) *J. Chim. Phys.*, t. XIV, pág. 389; 1916. Anales Soc. Esp. Fís. Quím. T. XIV, página 433; 1916.

del fluor deducido por Moles y Batuecas (1) no es afectado por dicha variación por haber referido el peso molecular del fluoruro de metilo al oxígeno deducido por dichos autores, según se hace notar al principio de este trabajo.

La relación de densidades sería tomando el valor de Taylor anteriormente mencionado

$$O : H = \frac{1.42892}{0.089850} = 15.9036 \text{ (2)},$$

mientras qne adoptando la densidad de Morley hallaríamos.

$$O : H = \frac{1.42892}{0.089873} = 15.899.$$

Los resultados experimentales nuestros confirman cuanto se ha dicho anteriormente respecto a los métodos de preparación. El del permanganato, preconizado en casi todas los obras que tratan de gases, *no ofrece* otra ventaja que la de la baratura de la primera materia y la facilidad de regular el desprendimiento, pero el gas va *siempre* acompañado de ozono y anhidrido carbónico, que procede, no de la oxidación de las partículas de materia orgánica, como se indica en general, sino de que el permanganato aun *recristalizado* retiene indicios de carbonato y humedad, y al descomponerlo por el calor forma algo de $MnO_2(OH)_2$ que actúa como ácido sobre el carbonato, desprendiéndose anhidrido carbónico.

Insistimos en que partiendo de clorato *puro* y cuando la masa no se apura por calcinación, se obtiene oxígeno *exento* de cloro y de óxidos de cloro y aun de ozono.

Teniendo en cuenta las precauciones que indicamos se obtiene un oxígeno purísimo, tanto por el método de los óxidos metálicos, como por electrolisis de la barita, debiendo darse decidida preferencia a estos métodos.

CONCLUSIONES

1.ª El valor más probable de la densidad normal del oxígeno deducido de las 45 determinaciones hechas con gas *de procedencia esencialmente diferente* es

$$L_0 = 1.42892 \pm 0.00007.$$

Este valor coincide prácticamente con la media general de 213 deter-

---

(1) *J. Chim. Phys.*, t. XVII, pág. 537; 1919. Anales Soc. Esp. Fís. Quím., tomo XVIII, pág. 211; 1920.

(2) Leduc (*Recherches sur les gaz*) encuentra 15.9072.

minaciones llevadas a cabo por 14 autores diferentes, recalculadas homogéneamente y que es

$$L_0 = 1.42892 \pm 0.00005.$$

2.ª *El peso atómico del hidrógeno, así como el de todos los elementos que han sido revisados por métodos físico-químicos, sufrirá una variación de* 0.9×10^{-4}. *Para el* H_2 *se calcula a partir del dato anterior y de la densidad dada por Taylor*

$$H = 1.0075.$$

3.ª El volumen molecular normal, según van Laar, será igual

$$22.417_6.$$

4.ª Para la obtención de un oxígeno en buenas condiciones de pureza por los cinco métodos empleados es *necesario* lavarle por soluciones de barita y potasa, no bastando sólo el paso por hidróxido potásico sólido y someterle a un borboteo por mercurio o a un paso por amianto platinado.

5.ª El origen del carbónico que acompaña al oxígeno procedente del permanganato potásico es la acción del hidrato de bióxido de manganeso formado en presencia de humedad que acompaña siempre a la sal, aunque esté recristalizada.

6.ª El óxido de plata húmedo y aun seco presenta una avidez notable por el CO_2, siendo dificilísima su obtención completamente exento de carbonato.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones físicas. (Sección de Química-física.)

Contribución al estudio de las funciones de Hadamard

por

Buenaventura Bassegoda

(Presentado por Luis Octavio de Toledo en 8 de marzo de 1922)

INTRODUCCIÓN

Fué en la primavera de 1919 cuando Hadamard dió una serie de conferencias en la Universidad Central. Hallábame a la sazón cursando los estudios del Doctorado en Ciencias Exactas, y tuve el alto honor y la inefable dicha de contarme entre los que formaron el escaso auditorio del ilustre profesor del Colegio de Francia.

La mirada viva y dulzona de Hadamard, su sonrisa franca, su voz suave y la modestia de toda su persona, amable y atractiva, cautivaron en seguida mis simpatías. Si a ello añadimos la maestría insuperable con que desarrolló los temas difíciles de sus discursos, se comprenderá con cuánto entusiasmo y atención escuché la palabra del maestro. De aquellas lecciones pude sacar, *calamo currente,* unas notas muy condensadas, pero fieles y completas.

De entre los puntos tratados por Hadamard, llamaron mucho la atención las cuestiones relativas a funciones enteras, no sólo por la índole delicada de las mismas, sino también porque a ellas había dedicado el sabio geómetra francés uno de sus más importantes trabajos.

Por eso, al dar fin a las conferencias sobre las mentadas funciones, yo me eché a pensar si sería labor útil la de publicar, debidamente ampliados, mis rápidos apuntes. El doctor Rey Pastor sugirióme la idea de aprovechar este trabajo, y, ya decidido, desde aquel entonces comencé el estudio serio y concienzudo de la amplísima teoría de las funciones enteras.

La labor de ordenar y completar las ideas, bosquejadas ligerísima y sagazmente por Hadamard, resultó ingrata y prolija en gran manera.

Mas, si el estudio fué oneroso, nos ha cabido el gozo de poder presentar una síntesis densa, pero sencilla, de los resultados con que han enriquecido la teoría de las funciones de Hadamard las investigaciones más recientes de los analistas.

¡Lástima grande es, sin embargo, que tras prolongada gestación, sólo vea la luz una obra tan indecisa y mediocre! Por desoír el prudente consejo del Venusino:

Sumite materiam vestris, qui scribitis, æquam viribus,

el resultado de largas horas de actividad intelectual aparece hoy insignificante y paupérrimo. Pero abundancia hay de buena voluntad, si los méritos positivos escasean.

***

Con el milagro de luz de una estrella fugaz pasó el genio de Poincaré por la teoría de las funciones enteras. Brevísima fué su intervención; pero un solo destello de aquel espíritu luminoso bastó para inundar de nuevos y portentosos resplandores un sinnúmero de cuestiones, dejadas ya de lado como completa y definitivamente resueltas. El descubrimiento maravilloso de Weierstrass y las investigaciones fundamentales de Laguerre, parecían señalar el término de todo trabajo trascendental relativo a las propiedades de las susodichas funciones.

Pero el pensamiento profundo y sagaz del eminente matemático francés no podía resignarse a aceptar como definitivos aquellos resultados. No le fué nunca posible admitir como absoluta y terminante la solución de un problema. Recordemos aquellas palabras con que lanza un fulminante anatema contra los espiritus nimios que anunciaban para la Matemática una muerte de inanición: «Il y a eu autrefois des prophètes de malheur. Ils répétaient volontiers que tous les problèmes susceptibles d'être résolus l'avaient été déjà et qu'après eux il n'y aurait plus qu'à glaner. Heureusement, l'exemple du passé nous rassure. Bien de fois déjà ou a cru avoir résolu tous les problèmes, ou tout au moins, avoir fait l'inventaire de ceux qui comportent une solution. Et puis, le sens du mot solution s'est élargi, les problèmes insolubles sont devenus les plus intéressants de tous et d'autres problèmes se sont posés auxquels on n'avait pas songé... Les pessimistes se trouvaient ainsi toujors débordés, toujours forcés de reculer, de sorte qu'à présent je crois bien qu'il n'y en a plus.»

Para Poincaré la palabra *solución* tiene un sentido puramente relati-

vo. Esta acepción relativista se manifiesta condensada en la frase admirable que leemos en su conferencia del Congreso de Roma (1908): «Il n'y a pas plus des problèmes résolus et d'autres qui ne le sont pas, il y a seulement des problèmes *plus ou moins* résolus.»

Su cerebro inquieto y febril no podía darse por satisfecho con los trabajos llevados a cabo por sus predecesores, aunque fueran éstos matemáticos conspicuos de la talla de un Weierstrass.

Weierstrass había dado a conocer su famoso teorema sobre la descomposición de una función entera en factores primarios, teorema fundamental que permite construir todas las funciones enteras que tienen infinitas raíces arbitrariamente dadas. Laguerre daba un paso importantísimo con la introducción de la noción de género, noción que, rápidamente, se reveló como esencial para la teoría.

La intuición taumatúrgica de Poincaré adivinó un hecho capital: la relación estrecha que existe entre el género de una función entera y el orden de magnitud de la función para los grandes valores de la variable. Los resultados obtenidos se concretaron en unas celebérrimas desigualdades, sencillas, expresivas y elegantes. En ellas aparece claramente el culto a la belleza que siempre inspiró su actividad. «Es por la belleza intelectual—dijo en alguna ocasión—que el sabio se condena a largos y penosos trabajos.» Hijos de este afán estético, los resultados de Poincaré se nos presentan bellos y equilibrados, con el garbo airoso de las graciosas cariátides del Erectheion.

La Memoria fundamental de Poincaré, publicada en 1883 en el *Bulletin de la Société Mathématique de France*, corresponde a aquel período de actividad calenturienta (1879-1883) en que casi puede decirse que, cada día, el sabio nos ofrece un nuevo descubrimiento. Su trabajo es de una concisión singularísima: diremos, con Hadamard, que está escrito *en estilo telegráfico*. A pesar de su laconismo, las ideas aparecen claras y escuetas, sin ambigüedad ni confusión. Esta es la característica de la redacción de Poincaré. Por eso Denjoy, en una conferencia dada recientemente (1919) en Groningen, decía, hablando de este particular: «L'expression est tout juste suffisamment étendue pour déterminer sans aucune equivoque le sens de la pensée.»

Este don inapreciable que la Providencia le otorgó, esta facilidad pasmosa para concentrar en unas pocas páginas las ideas más fecundas y estupendas, nos explica hasta cierto punto cuán justificados son los encomios que Painlevé escribía el día siguiente de la muerte de Poincaré: «Avec le grand mathématicien français disparaît le seul homme dont la pensée fit capable de faire tenir en elle toutes les autres pensées, de com-

prendre jusqu'au fond, et par une sorte de découverte renouvelée, tout ce que la pensée humaine peut aujourd'hui comprendre.» (*Le Temps*, 18-7-12.)

Sólo un hombre de la potencia intelectual de Poincaré podía dejar, al sorprenderle una muerte prematura (a los cincuenta y nueve años), más de 500 trabajos publicados en diversas revistas científicas. Su espíritu agudísimo abarcó todas las ramas de la Matemática, y en todas ellas dejó huellas profundas y atrevidas. El estudio completo de la obra de Poincaré es el estudio completo de la Ciencia moderna.

La Memoria de Poincaré sobre las funciones enteras fué una revelación. Las ideas del genio iluminaron la teoría con nueva claridad y aparecieron relaciones insospechadas, hechos ignorados, soluciones desconocidas, dilatándose extraordinariamente los horizontes hasta entonces difusos y envueltos en nieblas de misterio.

Siguiendo el rumbo fijado por el trabajo de Poincaré, otro hombre eminente, Jacques Hadamard, amigo entrañable de aquél, y su sucesor en el sillón del Instituto de Francia, logró completar los resultados, demostrando los teoremas recíprocos. Este fué un progreso esencial; pero aun quedaban algunas lagunas por colmar, y ello motivó la intervención de otros cerebros luminosos: Borel, en primer término; Lindelöf, Bontroux y Wiman.

Con los complementos aportados por ellos puede decirse que todos los problemas suscitados por la Memoria de Poincaré, relativos a las funciones enteras de orden finito; es decir, a las funciones de Hadamard, han recibido solución definitiva.

Admitamos, sin embargo, este vocablo con el relativismo de Poincaré.

En 1900 publicó Borel su monografía sobre las funciones enteras. Es un trabajo hermosísimo que adquirió pronto gran popularidad entre el mundo filomático. Contiene, magistralmente expuestos, los resultados anteriores a Poincaré, las investigaciones de éste y las de Hadamard, enriqueciéndolos con un enorme caudal de estudios personales.

Más tarde, en 1902, apareció en las *Acta Societatis Fennicœ* la Memoria de Ernst Lindelöf, y en 1904 se publicaron las tesis de Pierre Boutroux en las *Acta Mathematica*, y el trabajo de Wiman en el *Archiv för Mat. Astr. och. Physik*. Así se completaron los puntos indecisos o turbios de la monografía de Borel.

Nuestro propósito es dar a conocer estos importantísimos complementos, redondeando de esta suerte la precitada monografía.

Nuestro estudio se limitará a las funciones enteras de género finito, a las ue, siguiendo a von Schaper en su *Inaugural Dissertation* (Göttingen,

1898), llamaremos funciones de Hadamard, por ser este matemático quien hizo la investigación completa de las propiedades de dichas funciones (1).

Comenzaremos por hacer un somero resumen de los resultados adquiridos hasta la aparición de Poincaré; estudiaremos luego la Memoria fundamental de éste, para pasar a la consideración detenida de las adiciones debidas a Hadamard y a Borel, y finalmente remataremos el trabajo analizando las soluciones últimas debidas a Boutroux y a Wiman.

Este es, a grandes rasgos, el plan que nos proponemos desarrollar, con la ayuda de Dios, en nuestra tesis.

---

(1) Borel se indigna por esta denominación, diciendo que ello equivale a restringir el alcance de los trabajos de Hadamard. No creemos que le asista la razón; al contrario, al dar el nombre de Hadamard a las funciones de género finito, creemos rendir un tributo de admiración al talento del brillante sabio de Versailles.

PRIMERA PARTE

RESULTADOS ADQUIRIDOS HASTA POINCARÉ

Generalidades

Se da el nombre de *función entera* a una función analítica con un solo punto singular en el infinito. Entiéndase que esta singularidad es *esencial*, pues en el caso de ser *polar*, la función se reduce a un polinomio.

La mayor parte de los autores, siguiendo el criterio de Borel, se contentan con la locución de función entera; pero los autores alemanes son más explícitos y dan a estas funciones el nombre de *ganze transzendente Funktionen*, reservando la expresión de *ganze rationale Funktionen* para los polinomios.

La denominación de Borel nos parece de claridad suficiente, y ella será la que emplearemos.

Una función entera estará representada por una serie potencial con radio de convergencia infinito. Si $F(z)$ es una función entera, se tendrá:

$$F(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \dots + a_m z^m + \dots \qquad [1]$$

con la condición

$$\sqrt[m]{|a_m|} \to 0.$$

De ello resulta que el estudio de las funciones enteras puede considerarse como un caso particular del estudio de las funciones definidas por su desarrollo tayloriano. Sobre este particular publicó Hadamard en el *Journal de Liouville* (1892) su tesis doctoral. Este estudio de las propiedades de la función sobre su desarrollo en serie resulta difícil, pues, como dice el mismo Hadamard en su memoria: «El desarrollo de Taylor no pone en evidencia las propiedades de la función representada; antes bien, parece enmascararlas.»

Para dar por enteramente conocida la función $F(z)$ sería preciso saber cómo varía $F(z)$ cuando z se mueve en su plano, y esto para todos los movimientos posibles de z. Pero este estudio directo de los desarrollos en serie, al que Abel llamó «la parte más esencial de las Matemáticas», no

puede reputarse completo; rara vez las propiedades de la función aparecen en un desarrollo infinito. Por eso ha resultado más ventajoso atenerse al estudio de resultados menos precisos, pero más intuitivos y capaces de fijar el carácter, el sello propio de la función. Este carácter es el modo de crecimiento de la función, y la determinación de éste con la mayor precisión posible ha sido el objeto de los recientes trabajos sobre las funciones enteras.

Una función entera queda caractizada por su *modo de crecimiento.*

Sin embargo, el desarrollo de Taylor nos da a conocer algunas propiedades generales de las funciones enteras. Una de ellas es la siguiente:

Si es posible hallar un número m tal que el cociente $\frac{F(z)}{z^m}$ sea inferior en módulo a un número fijo M, podemos afirmar que $F(z)$ se reduce a un polinomio de grado m a lo sumo. (Se sobreentiende excluído el entorno del origen.)

Basta, para convencerse de ello, dividir ambos miembros de la igualdad (1) por z^{m+q+1} e integrar a lo largo de un círculo C con centro en el origen.

El teorema de los residuos nos permite escribir:

$$\int_c \frac{F(z)dz}{z^{m+q+1}} = 2\pi i a_{m+q}.$$

Si es R el radio del círculo C se verifica

$$F(z) < MR^m,$$

y como consecuencia

$$|a_{m+q}| < \frac{M}{R^q}.$$

Luego, para todo valor positivo de q,

$$a_{m+q} = 0.$$

En particular, $F(z)$ no puede permanecer finita sin reducirse a una constante.

Hadamard *(Comptes rendus*, t. CIV) obtuvo un resultado más completo, que transcribimos a continuación porque nos será útil más adelante.

Pongamos

$$z = r(\cos\theta + i \operatorname{sen}\theta),$$
$$a_m = \alpha_m + i\beta_m,$$
$$F(z) = P(r, \theta) + iQ(r, \theta).$$

Separando las partes reales de las imaginarias, obtendremos

$$P(r, \theta) = \alpha_0 + (\alpha_1 \cos\theta - \beta_1 \operatorname{sen}\theta)r + \ldots + (\alpha_m \cos m\theta - \beta_m \operatorname{sen} m\theta)r^m + \ldots$$

Empleando el procedimiento clásico de Fourier para las series trigonométricas se llega a las siguientes igualdades:

$$2\pi\alpha_0 = \int_0^{2\pi} P(r, \theta)d\theta, \qquad [2]$$

$$\pi r^m \alpha_m = \int_0^{2\pi} P(r, \theta) \cos m\theta d\theta \quad (m \neq 0),$$

$$\pi r^m \beta_m = -\int_0^{2\pi} P(r, \theta) \operatorname{sen} m\theta d\theta \quad (m \neq 0).$$

Multiplicando esta última por i y sumando a la precedente, resulta

$$\pi r^m a_m = \int_0^{2\pi} P(r, \theta)e^{-im\theta}d\theta,$$

de donde

$$\pi r^m |a_m| \leqq \int_0^{2\pi} |P(r, \theta)|d\theta.$$

Por adición y sustracción, esta igualdad y la (2) dan

$$\pi r^m |a_m| + 2\pi\alpha_0 \leqq \int_0^{2\pi} [|P(r, \theta)| + P(r, \theta)]d\theta,$$

$$\pi r^m |a_m| - 2\pi\alpha_0 \leqq \int_0^{2\pi} [|P(r, \theta)| - P(r, \theta)]d\theta.$$

En la primera salta a la vista que la cantidad subintegral se anula cuando P es negativo y se hace igual a 2P cuando P es positivo. Designando por $A(z)$ el máximo de los valores *positivos* de $P(r, \theta)$, cuando siendo r constante, θ varía de 0 a 2π, se tendrá

$$\pi r^m |a_m| + 2\pi\alpha_0 \leqq 4\pi A(r).$$

De un modo análogo, siendo $B(r)$ el máximo de los valores positivos de $-P(r, \theta)$ para r constante y θ variable, la segunda desigualdad nos dice que

$$\pi r^m |a_m| - 2\pi\alpha_0 \leqq 4\pi B(r).$$

De estas desigualdades resulta que si $P(r, \theta)$ es siempre algébricamente inferior a Mr^q, siendo M y q fijos, a_m será nulo para $m > q$; y $F(z)$ se reduce a un polinomio. Luego, cuando $F(z)$ no es un polinomio, cabe afirmar, no solamente que su módulo llega a ser mayor que cualquier número asignable, sino también que su parte real (y también, naturalmente, su parte imaginaria) toma todos los valores superiores a Mr^q.

De la definición dada para las funciones enteras se desprende la grande analogía que ha de existir entre estas funciones y los polinomios, y es cuestión interesante averiguar cuáles son las propiedades fundamentales de éstos que subsisten para aquéllas.

Desde luego, el teorema de Gauss, relativo a la existencia de una raíz,

cae en defecto. La función e^z, representada por una serie convergente en todo el plano, no puede anularse para ningún valor de z.

El hecho es evidente para los valores reales y positivos de z. Para los restantes valores, no hay más que observar que si esta función se anulara para $z = z_1$, siendo

$$e^{z_1} e^{z-z_1} = e^z$$

y e^{z-z_1} finito, debería tenerse $e^z = 0$ para cualquier valor de z.

Esto nos lleva como de la mano a indagar cuál ha de ser la forma de una función entera $F(z)$ tal que la ecuación

$$F(z) = 0$$

no tenga raíces. Esta función ha de ser de la forma

$$F(z) = e^{G(z)}$$

en que $G(z)$ es una función entera. La razón es obvia: no hay más que observar que la derivada logarítmica de $F(z)$ ha de ser una función entera.

Consideremos una función entera desprovista de ceros; será de la forma

$$F(z) = e^{G(z)}$$

en que $G(z)$ es función entera o, como caso particular, un polinomio.

Si $G(z)$ no es un polinomio, hemos visto que la parte real de $G(z)$ llega a ser superior a Mr (siendo M y q arbitrariamente grandes); luego el módulo $|F(z)|$ llegará a ser mayor que e^{Mr^q}. Resulta, pues, que esta función tiene un *crecimiento más rápido* que si $G(z)$ fuera un polinomio de grado determinado. De ahí se deduce que entre las funciones enteras privadas de ceros la más sencilla es la función e^z.

Por eso dice Borel que el estudio de los ceros de las funciones enteras hubiera conducido a introducir la función exponencial y a otorgarle un lugar preeminente en el Análisis, si no lo hubiera tenido hace ya más de un siglo, como consecuencia de la consideración de otras muchas cuestiones.

Los factores primarios de Weierstrass

«La principal contribución de Weierstrass a los progresos de la teoría de funciones es el descubrimiento de los *factores primarios*». Esta es la opinión de Poincaré, y así la expresa en el estudio de la obra de Weierstrass publicado en 1899 por las *Acta Mathematica*.

Reseñaremos sucintamente las ideas del genio de Westfalia.

Desde D'Alembert, sabemos que un polinomio $P(z)$ de grado m tiene m ceros. Dados estos m ceros, queda determinado el polinomio, salvo un factor constante A: se tiene, en efecto:

$$P(z) = A(z - a_1)(z - a_2)\ldots(z - a_m).$$

Karl Weierstrass aplicó su ingenio a descubrir si existía una propiedad análoga para las funciones enteras.

Supongamos que los ceros de $F(z)$ son

$$a_1, a_2, \ldots, a_n, \ldots$$

Podemos afirmar, desde luego, que el módulo de a_n ha de crecer indefinidamente con n, puesto que en toda región finita del plano no pueden existir infinitos ceros. En efecto, si tal ocurriera, el conjunto de los ceros contenidos en esta región debería tener a lo menos un punto límite (teorema de Bolzano), y entonces existiría una infinidad de ceros en todo círculo de radio arbitrariamente pequeño y con centro en dicho punto límite, y la función no podría ser regular en este punto.

Esto nos permite suponer ordenados los ceros según los módulos crecientes; los ceros múltiples, si existen, se suponen repetidos cuantas veces indique su grado de multiplicidad y ordenados *ad libitum*.

Si hacemos $r_m = |a_m|$ se verificará

$$r_1 \leqq r_2 \leqq r_3 \leqq \ldots \leqq r_m \leqq \ldots$$

Consideremos el producto infinito

$$\Pi(z) = \left(1 - \frac{z}{a_1}\right)\left(1 - \frac{z}{a_2}\right)\ldots\left(1 - \frac{z}{a_m}\right), \ldots$$

que suponemos absoluta y uniformemente convergente. Este producto representa una función entera que tiene los mismos ceros que $F(z)$. De ello resulta sin gran esfuerzo que el cociente $\frac{F(z)}{\Pi(z)}$ representa una función entera desprovista de ceros; luego

$$\frac{F(z)}{\Pi(z)} = e^{G(z)},$$

en cuya expresión $G(z)$ es una función entera (que en determinados casos puede reducirse a un polinomio o a una constante).

Obtenemos de esta manera como expresión de $F(z)$

$$F(z) = e^{G(z)}\left(1 - \frac{z}{a_1}\right)\left(1 - \frac{z}{a_2}\right)\ldots\left(1 - \frac{z}{a_m}\right)\ldots$$

La condición para que $\Pi(z)$ sea absoluta y uniformemente convergente es que la serie positiva

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{1}{r_i}$$

sea convergente. En efecto, tomando $|z| \leqq r$, para verificar la convergencia absoluta y uniforme de $\Pi(z)$ basta comprobar la convergencia del producto infinito

$$\prod_{1}^{\infty}\left(1 - \frac{r}{r_i}\right),$$

y esta convergencia es una consecuencia inmediata de la de

$$\sum_{1}^{\infty} \frac{1}{r_i}$$

El caso en que tiene lugar la convergencia de esta serie es un caso particularísimo. La resolución del caso general presentaba dificultades graves. A Weierstrass se le ocurrió el medio de obviarlas, medio que le fué sugerido por el estudio de la función inversa de la integral euleriana de segunda especie.

En 1856 *(Uber die Theorie der analytischen Facultäten, Journal für die reine und angewandte Mathematik.* B. 51.*)* había obtenido la siguiente expresión:

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = z \prod_{h=1}^{\infty}\left(1 + \frac{z}{h}\right) e^{-z \log \frac{h+1}{h}}.$$

Estudiando esta fórmula observó que el producto infinito

$$\prod_{h=1}^{\infty}\left(1 + \frac{z}{h}\right)$$

que parecía representar la función porque cada uno de sus factores se anula en un cero de ésta, es divergente para todo valor de z, pero que puede convertirse en un producto convergente para todos los valores de z, multiplicando cada factor por una exponencial cuyo exponente sea función lineal. Guiado por esta idea llegó a demostrar (*Zur theorie der eindeutigen analytischen Funktionen,* 1876) que en todos los casos puede hallarse una exponencial adecuada para hacer convergente el producto infinito que figura en la expresión general de una función entera (1).

---

(1) Vivanti reclama la prioridad para Betti, quien en 1860 (*La teorica delle funzioni ellittiche e sue aplicazioni, Annali di mat.*, t. III) había llegado a este resultado en dos casos particulares de suma importancia, para las funciones sen z y σz, siguiendo un método susceptible de generalización.

El teorema de Weierstrass puede enunciarse del siguiente modo: «Es posible hallar una sucesión de números enteros positivos

$$\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n, \ldots$$

tales que la serie de términos positivos

$$\sum_1^\infty \left(\frac{r}{r_i}\right)^{\rho_i}$$

converja, cualquiera que sea r.»

Weierstrass lo comprueba tomando $\rho_n = n$. Basta observar que en tal caso, la raíz n^{ma} del término general, que es $\frac{r}{r_n}$, tiende a cero para $n \to \infty$.

También se asegura la convergencia tomando, como indica Borel,

$$\rho_n = E(\log n).$$

En efecto, se tiene

$$\left(\frac{r}{r_n}\right)^{\log n} = e^{(\log r - \log r_n)\log n} = n^{\log r - \log r_n};$$

y como quiera que r_n aumenta indefinidamente con n, los términos de la serie considerada llegan a ser, a partir de un cierto orden, inferiores a los de la serie

$$\Sigma \frac{1}{n^q}$$

en que q es un número cualquiera superior a 1.

En el caso de que existiera un número entero p tal que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^p}$$

sea convergente, se puede tomar todas las ρ iguales a p.

Lo interesante es poner de manifiesto que las ρ pueden siempre hallarse de modo que hagan convergente la serie

$$\sum_1^\infty \left(\frac{r}{r_i}\right)^{\rho_i}.$$

Se da el nombre de *factor primario de género* k a la siguiente expresión:

$$P_k(u) = (1-u)e^{\frac{u}{1}+\frac{u^2}{2}+\ldots+\frac{u^k}{k}}.$$

Se observa que el polinomio exponente de e está elegido de modo que compense al primer factor, pues está formado por los k primeros términos del desarrollo de $\log \frac{1}{1-u}$. En esto estriba la fecundidad de la idea de Weierstrass.

Vamos ahora, siguiendo a Borel, a estudiar el desarrollo del factor primario. De la igualdad

$$\log P_k(u) = \log(1-u) + \frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}$$
$$= -\frac{u^{k+1}}{k+1} - \frac{u^{k+2}}{k+2} - \ldots$$

se deduce

$$P_k(u) = e^{-\frac{u^{k+1}}{k+1} - \frac{u^{k+2}}{k+2} - \ldots} = 1 + \beta_1 u^{k+1} + \beta_2 u^{k+2} + \ldots$$

El término independiente de u es igual a la unidad, y los coeficientes de las k primeras potencias de u, son nulos.

Estudiemos los coeficientes β. Observemos que

$$e^{\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}} = 1 + \left(\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}\right)^2 + \ldots$$

Ordenando respecto a las potencias de u, se obtendrá una serie de coeficientes positivos. Si aumenta k, aumentarán también los coeficientes.

Si k aumenta indefinidamente

$$e^{\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}} = e^{\log \frac{1}{1-u}} = \frac{1}{1-u} = 1 + u + u^2 + \ldots$$

todos los coeficientes se hacen iguales a la unidad.

Esto equivale a decir que si escribimos.

$$e^{\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}} = 1 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \ldots + \alpha_n u^n + \ldots$$

se tendrá para todo valor de u

$$0 < \alpha_n < 1.$$

Ahora bien:

$$P_k(u) = (1-u)e^{\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \ldots + \frac{u^k}{k}} = (1-u)(1 + \alpha_1 u + \alpha_2 u^2 + \ldots + \alpha_n u^n + \ldots)$$

Identificando esta expresión de $P_k(u)$ a la que antes obtuvimos, veremos que

$$\beta_r = \alpha_{k+r} - \alpha_{k+r-1}$$

y siendo

$$|\alpha_{k+r}| < 1, \quad |\alpha_{k+r-1}| < 1,$$

y ambos positivos, resulta

$$|\beta_r| < 1.$$

Dando al factor primario la forma

$$P_k(u) = 1 + \varphi_k(u),$$

y suponiendo $|u| < 1$, se tendrá

$$|\varphi_k(u)| < |\beta_1 u^{k+1}| + |\beta_2 u^{k+2}| + \ldots$$

$$|\varphi_k(u)| < |u^{k+1}| + |u^{k+2}| + \ldots$$

$$|\varphi_k(u)| < \frac{|u^{k+1}|}{1 - |u|}$$

Llegados a este resultado, volvamos a considerar la serie de números ρ elegidos de manera que la serie

$$\sum_1^\infty \left(\frac{r}{r_i}\right)^{\rho_i}$$

sea convergente.

Se trata de demostrar que el producto infinito

$$\Pi(z) = P_{\rho_1}\left(\frac{z}{a_1}\right) P_{\rho_2}\left(\frac{z}{a_2}\right) \ldots P_{\rho_n}\left(\frac{z}{a_n}\right) \ldots$$

es absoluta y uniformemente convergente para $|z| < r$.

Para demostrar esta convergencia, siendo

$$P_{\rho_n}\left(\frac{z}{a_n}\right) = 1 + \varphi_{\rho_n}\left(\frac{z}{a_n}\right),$$

bastará poner en evidencia la convergencia de la serie

$$\Sigma \left|\varphi_{\rho_n}\left(\frac{z}{a_n}\right)\right|. \qquad [3]$$

En el estudio de esta convergencia podemos prescindir de los términos en que $|a_n| < r$, pues estos términos *entran en número finito*. Para los demás se tendrá

$$\left|\varphi_{\rho_n}\left(\frac{z}{a_n}\right)\right| < \frac{\left(\frac{r}{r_n}\right)^{\rho_n}}{1 - \frac{r}{r_n}},$$

y como que el denominador tiende a la unidad cuando n crece indefinidamente, queda patentizado que la convergencia absoluta y uniforme de la serie (3) es una consecuencia inmediata de la convergencia de la serie positiva

$$\Sigma \left(\frac{r}{r_n}\right)^{\rho_n}.$$

Con esto queda demostrado el teorema fundamental de Weierstrass:

«Dado un conjunto de números cuyo módulo crece indefinidamente, se puede formar un producto de factores primarios, en que cada uno se anula para uno de estos números; este producto es absoluta y uniformemente convergente en toda región finita del plano, y representa, por consiguiente, una función entera.»

Este teorema nos permite formar una función entera que tenga como ceros los elementos de un conjunto de *puntos aislados*.

Si uno o varios de estos puntos coinciden con el origen, figurará en el producto una potencia de z.

De todo ello resulta que la forma general de una función entera que se anula en los puntos a_1, a_2, ... y tiene además en el origen un cero de orden m es la siguiente:

$$F(z) = e^{G(z)} z^m \prod_1^\infty \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{a_n}\right)^2 + \dots + \frac{1}{p}\left(\frac{z}{a_n}\right)^p}, \qquad (1)$$

siendo $G(z)$ una función entera cualquiera.

Esta descomposición de la función entera en factores primarios es paralela a la descomposición de un polinomio en factores de primer grado.

Pero salta a la vista que $F(z)$ está expresada en función de un elemento de la misma naturaleza, cual es la función $G(z)$. La determinación de este factor exponencial $e^{G(z)}$ es siempre cuestión difícil: se facilita esta determinación con la aplicación de los teoremas fundamentales de Hadamard.

Como ejemplos de desarrollos en forma canónica citaremos

$$\operatorname{sen} z = z \prod \left(1 - \frac{z}{n\pi}\right) e^{\frac{z}{n\pi}}$$

para todo valor positivo de n;

$$\frac{1}{\Gamma(z)} = e^{Cz} z \prod \left(1 + \frac{z}{n}\right) e^{-\frac{z}{n}}$$

(C = const. de Euler).

El exponente de convergencia

He aquí una noción tan sencilla como interesante que conviene introducir para aplicaciones ulteriores.

Consideremos una sucesión de números positivos crecientes

$$r_1, r_2, \dots, r_n, \dots$$

y formemos la serie

$$\frac{1}{r_1^\alpha} + \frac{1}{r_2^\alpha} + \dots + \frac{1}{r_n^\alpha} + \dots$$

siendo α un número positivo cualquiera.

---

(1) Al producto de factores primarios, Borel le ha dado el nombre de producto canónico.

Este número α puede ser tal, que la serie sea *convergente* o *divergente*. En el primer caso diremos que α pertenece a una clase A; en el segundo caso, a una clase B. Una propiedad elemental de las series de términos positivos nos permite afirmar que, si un número α_1 pertenece a A, lo propio ocurrirá a todo número mayor que α_1; y que si un número α_2 forma parte de B, también estará incluído en B todo número inferior a α_2.

Tenemos así definida una *cortadura a la Dedekind;* esta cortadura (A, B) representa un número ρ tal, que todos los números de la clase A son superiores a ρ, y todos los números de la clase B son inferiores a ρ.

Este número ρ se llama el *exponente de convergencia* de la sucesión de números r_n.

En virtud de esta definición, si ε representa un número positivo arbitrariamente pequeño, la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\rho+\varepsilon}}$$

es convergente, y la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\rho-\varepsilon}}$$

es divergente; nada puede asegurarse de la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\rho}}$$

que puede ser convergente o divergente, según los casos.

La relación del exponente de convergencia con la descomposición de una función entera en factores primarios es inmediata. Imaginemos formada la sucesión de los módulos de los ceros de la función ordenados en sentido creciente. Esta sucesión tendrá un exponente de convergencia, y siempre que este exponente sea un número finito, será posible expresar la función dada en forma canónica.

La noción de género

La introducción de esta noción por Laguerre señala un progreso esencial en la teoría de las funciones enteras.

Edmond Laguerre publicó en los *Comptes rendus* tres notas acerca de las funciones enteras, tan breves como enjundiosas (1).

Borel se place en ponderar el alcance extraordinario de las lacónicas notas de Laguerre, y llega a decir: «On se rend fort bien compte que sa pensée est allée plus loin qu'une lecture superficielle de ses publications ne le laisserait croire et qu'il a tout au moins entrevu les plus importants des résultats obtenus après lui.»

Dicen los biógrafos de Laguerre que el único defecto que tenía era su excesiva modestia. Tal vez esta modestia explique por qué, estando en posesión de todas las ideas que supone Borel, renunciara a la gloria que hubiera alcanzado publicándolas.

Sea de ello lo que fuere, sin ánimo de atenuar los méritos positivos del ilustre matemático de Bar-le-Duc, nos atrevemos a poner en duda las afirmaciones encomiásticas de Borel, y nos resistimos a creer que Laguerre hubiera llegado a conocer los resultados insólitos de carácter netamente trascendente que obtuvo más tarde Poincaré, y que constituyen uno de sus más gloriosos descubrimientos.

Sin embargo, sin incurrir en exageraciones, diremos que la idea de *género* de una función entera es realmente genial, y que ha sido el origen de todos los trabajos posteriores.

Vamos a ver cómo se define el género:

Sea $F(z)$ una función entera: $r_1, r_2 \ldots, r_n \ldots$ los módulos de sus ceros ordenados en sentido creciente.

Sea k el *menor número entero* tal que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{k+1}} \qquad [4]$$

sea convergente. Según sabemos, se tendrá

$$F(z) = e^{Q(z)} \prod P_k \left(\frac{z}{a_n}\right)$$

en que $Q(z)$ es una función entera o un polinomio. Supongamos que $Q(z)$ sea un polinomio de grado q. Según Laguerre, llamaremos género de $F(z)$ al *mayor* de los números enteros k y q.

---

(1) *Comptes rendus de l'Acd. de Paris.*

T. XCIV (1882): *Sur la détermination du genre d'une fonction transcendente entière.*

T. XCV (1882): *Sur les fonctions du genre zéro et du genre un.*

T. XCVIII (1884): *Sur le genre de quelques fonctions entières.*

En el caso de que $Q(z)$ no sea un polinomio, sino una función entera, y en el caso en que no exista un entero k que haga convergente la serie (4), se dice que el género *es infinito*.

Hay en la definición de género una verdadera adivinación. El teorema de Weierstrass podía sugerir la idea de la consideración simultánea del producto canónico y del polinomio exponente; pero la intuición clara y penetrante de Laguerre vió que lo esencial estaba precisamente en considerar el mayor de los dos números k y q. De este número dependen las propiedades principales de la función, y sin su introducción no hubiera sido posible progreso alguno ulterior.

Existe una relación sencilla entre el número k y el exponente de convergencia de la sucesión

$$r_1, r_2, \ldots, r_n, \ldots$$

En virtud de la definición, las series

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{k+1}}, \qquad \Sigma \frac{1}{r_n^k},$$

son, respectivamente, convergente y divergente. Luego

$$k \leqq \rho \leqq k+1.$$

De ahí se deduce que si ρ *no es entero*, k es el entero inmediatamente inferior a ρ; cuando ρ *es entero*, k es igual a $\rho - 1$ o a ρ, según que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^\rho}$$

sea convergente o divergente.

Borel llama al número ρ *orden real* de la función; von Schaper le da el nombre de *Konvergenzexponent*. De la definición resulta que el orden real de una función entera es el exponente de convergencia de la sucesión de los módulos de sus ceros. Esta noción del orden real, análoga a la de género, pero en cierto modo más precisa, fué introducida por vez primera en la Memoria «Sur les zéros des fonctions entières», publicada en las *Acta*, t. XX, estudiando la relación que existe entre el orden y la distribución de los ceros.

Haremos hincapié en el hecho de que, cuando ρ no es entero, el número k es la parte entera de ρ; si ρ es entero, k no queda determinado: puede ser igual a ρ o a $\rho - 1$; este último caso presenta dificultades especiales y su estudio ha motivado bellos trabajos, de que tendremos ocasión de hablar más adelante.

El verdadero valor de las notas de Laguerre estriba en el concepto

del género; pero, además, se encuentran en ellas otras cuestiones de sumo interés, y de las cuales, con honda pena, no podremos ocuparnos, por salirse del plan que nos hemos trazado.

Laguerre extendió las propiedades de los polinomios a las funciones enteras de género cero y de género uno, generalizando los teoremas de Descartes y de Rolle. También aplicó, siguiendo un proceso muy interesante, el teorema de Rolle a las funciones de género finito. Este teorema, cuya demostración ha completado Borel, se enuncia en la siguiente forma:

«Dada una función entera $F(z)$ de género p con un número finito q de raíces imaginarias:

1.° La función derivada $F'(z)$ es de género p.

2.° La ecuación $F'(z) = 0$ tiene, según el teorema de Rolle, a lo menos una raíz en el intervalo de dos raíces reales consecutivas de la ecuación $F(z) = 0$; se puede afirmar, además, que, aparte de estas raíces, cuya existencia nos descubre el teorema de Rolle, hay a lo sumo otras $p + q$ raíces reales o imaginarias.»

La demostración, un tanto laboriosa, que puede verse en la monografía de Borel (pág. 37), se funda en la derivación de la igualdad

$$F(z) = \lim_{m \to \infty} e^{Q_m(z)} P_m(z)$$

en que se tiene

$$P_m(z) = \prod_{n=1}^{n=m} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right),$$

$$Q_m(z) = Q(z) + \sum_{n=1}^{n=m} \left(\frac{z}{a_n} + \ldots + \frac{z^p}{p a_n^p}\right).$$

Los métodos de naturaleza puramente algebraica de Laguerre han sido aplicados en gran escala al estudio de las funciones enteras *simples;* es decir, a las funciones enteras de género cualquiera que carecen de factor exponencial.

Otras muchas Memorias se han publicado en que, por procedimientos análogos, se extienden a las funciones enteras las propiedades conocidas de los polinomios.

Sobre estos trabajos damos a continuación una reseña bibliográfica.

Cesaro: *Giornale di Battaglini,* 1884, t. XXII. «Remarques sur les fonctions holomorphes.»

Comptes rendus, 1884, t. XCIX. «Sur les fonctions holomorphes de genre quelconque.»

Bassi: *Giornale di Battaglini,* 1898-1899. «Studio sulle funzioni di genere qualunque e in particolare sulle funzioni di genero zero e di genero uno.»

Desaint: *Comptes rendus,* 1895, t. CXX. «Sur les fonctions entières.»

Pincherle: *Rendiconti dell'Instituto Lombardo,* 1878, s. II, t. IX. «Relazioni fra i coefficienti e le radici di una funzione intera trascendente.»

Marx: *Over te Outbinding im Primfuncties van geheele trascendentale Functies.* Utrecht, 1896.

Vivanti: *Giornale di Battaglini,* t. XXII, 1884. «Alcuni teoremi sulle funzioni intere.»

Ibid., t. XXVI, 1888. «Nuove ricerche sulle funzioni intere.»

Ibid., t. XXIII, 1885. «Sulle funzioni intere trascendenti.»

Rendiconti dell'Inst. Lombardo, s. II, t. XXXII, 1899. «Sulle funzioni intere trascendenti.»

Pizzarello: *Sulle funzioni trascendenti intere.* Messina, 1900.

Witting: *Zeitschrift für Mathematik und Physik,* 1885, t. XXX. «Uber die Lage der Werschwindungspunkte einer ganzen Funktion.»

De Sparre: *Comptes rendus*, 1886, t. CII. «Sur le détermination du genre d'une fonction holomorphe dans quelques cas particuliers.»

SEGUNDA PARTE

LOS TRABAJOS DE POINCARÉ Y DE HADAMARD

La Memoria de Poincaré

Hasta aquí hemos pasado en revista rápida y somera los resultados obtenidos hasta la aparición de Poincaré. Hemos visto con cuánto tesón y rudo empeño se intentó generalizar las propiedades de los polinomios a las funciones enteras; pero la mente privilegiada de Poincaré advirtió que quedaba algo muy esencial por hacer. Hablemos de un modo más preciso. Para el estudio de un polinomio puede tenerse en cuenta:

1.° El grado.

2.° El orden de magnitud para $x \to \infty$.

3.° El número de raíces.

Sabido es que estas tres evaluaciones conducen al mismo número.

En las funciones enteras aparecian tres elementos correlativos:

1.° Ley de los coeficientes.

2.° Ley de los módulos para $|z| = \infty$.

3.° El género.

El problema que surgía era el de descubrir las relaciones que ligan estos tres elementos. Y a dilucidarlas se aplicó con entusiasmo la actividad de Poincaré, no guiado por un afán puramente especulativo, por ese prurito absurdo de *contar las cucarachas que existen sobre el haz de la Tierra*, de que habla Tolstoi, sino convencido de que llevaba a cabo una labor de suma utilidad. No de la utilidad lucrativa que suministra pingües ganancias, sino de una utilidad desinteresada y saturada de abnegación, de la inútil utilidad que persiguen los hombres que han merecido del filósofo vienés Mach el título de *pobres locos, que han ahorrado a sus sucesores la molestia de pensar.*

En las pocas páginas del *Bulletin de la Société Mathématique de France,* que contienen el trabajo de Poincaré, hay un tesoro inapreciable de ideas prolíficas, hasta el punto que puede asegurarse sin vacilación que de allí arrancan todas cuantas investigaciones se han emprendido en el campo dilatado y feraz de esta índole de problemas.

Por eso no nos cansaremos de elogiar la labor de Poincaré, diciendo, con Hadamard, que *la teoría de las funciones enteras recibió un impulso definitivo con la contribución de Poincaré.*

Los resultados a que fué conducido el incomparable matemático francés pusieron de manifiesto dos relaciones importantísimas:

a) Relación del género con el orden de magnitud de la función.

b) Relación entre el orden de magnitud de la función y el orden de magnitud de los coeficientes.

La Memoria de Poincaré data de 1883. No nos ha sido posible, a pesar de reiteradas tentativas, hacer el estudio directo del trabajo original; pero la transcripción que ofrece Borel presenta suficientes garantías para que nos atengamos a ella en la exposición de la marcha a seguir para obtener las ya clásicas desigualdades en que se sintetizan las relaciones a que poco ha hicimos alusión.

No se nos tache de serviles si se nota excesiva fidelidad en la reseña de la obra de Poincaré que pensamos dar; es tanta la admiración que sentimos por ella, que no nos atrevemos a manosear groseramente las luminosas ideas del genio.

Consideremos, en primer término, una función entera de género cero; se trata, por tanto, de un producto de la forma

$$F(z) = \left(1 - \frac{z}{a_1}\right)\left(1 - \frac{z}{a_2}\right) \dots \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) \dots$$

con la condición de que la serie

$$\Sigma \frac{1}{|a_n|} \qquad [5]$$

sea convergente. Nos proponemos demostrar que, dado el número α, real y positivo, a todo número c corresponde un número ε, tan pequeño como se apetezca, tal que la desigualdad

$$r > c$$

lleve consigo

$$|e^{-\alpha r} F(z)| < \varepsilon.$$

Lo cual puede expresarse más brevemente escribiendo

$$\lim_{z \to \infty} e^{-\alpha r} F(z) = 0.$$

Imaginemos que hemos conseguido obtener los números positivos

$$\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n, \dots$$

que cumplen las siguientes condiciones:

1.ª $$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + \dots = \alpha.$$

2.ª A partir de un cierto valor de n independiente de z

$$\left|\frac{1}{a_n}\right| < \alpha_n.$$

La existencia de estos números es una consecuencia inmediata de la convergencia de la serie (5).

En efecto: siendo dicha serie convergente, puede asignarse un número n que nos permita afirmar

$$2\sum_{m+1}^{\infty}\left|\frac{1}{a_n}\right| = \beta < \alpha,$$

y para cumplir las condiciones mentadas no hay más que tomar:
para $n \leqq m$,

$$\alpha_n = \frac{\alpha - \beta}{m};$$

para $n > m$,

$$\alpha_n = 2\left|\frac{1}{a_n}\right|.$$

Una vez en posesión de los números α_n, haremos una descomposición del producto $e^{-\alpha r}\,F(z)$ en dos factores. Siendo

$$e^{-\alpha r}F(z) = e^{-\alpha_1 r}\left(1 - \frac{z}{a_1}\right)e^{-\alpha_2 r}\left(1 - \frac{z}{a_2}\right)\ldots e^{-\alpha_n r}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\ldots$$

escribiremos

$$\Pi_1 = \prod_{1}^{m}\left[e^{-\alpha_n r}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\right],$$

$$\Pi_2 = \prod_{m+1}^{\infty}\left[e^{-\alpha_n r}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\right],$$

y se tendrá

$$e^{-\alpha r}F(z) = \Pi_1\Pi_2.$$

Ahora bien: Π_1 es de la forma

$$e^{-kr}\tilde{\omega}(z),$$

en donde $\tilde{\omega}(z)$ es un polinomio. De consiguiente, para un valor de r bastante grande

$$|\Pi_1| < e^{-kr}P(r) < \varepsilon.$$

En cuanto a Π_2, observemos que

$$\left|1 - \frac{z}{a_n}\right| \leqq 1 + \left|\frac{z}{a_n}\right| \leqq e^{\left|\frac{z}{a_n}\right|},$$

de lo cual deducimos

$$\left|e^{-\alpha_n r}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\right| \leqq e^{\left(\frac{1}{|a_n|} - \alpha_n\right)r} \leqq 1,$$

puesto que

$$\frac{1}{|a_n|} < \alpha_n$$

(2.ª condición de los α_n). Siendo cada factor inferior o, a lo sumo, igual a la unidad, resulta que

$$\Pi_2 \leq 1.$$

Con lo cual queda demostrada la primera proposición de Poincaré. Hay que advertir que él la enunció en una forma algo distinta:

Si a es un número cualquiera, el producto

$$e^{az}F(z),$$

tiende a cero cuando z aumenta indefinidamente con un argumento determinado, elegido de tal suerte que e^{-az} tienda a cero.

Para identificar este enunciado al que da Borel, no hay más que hacer

$$\alpha = -\rho\cos(\varphi + \theta),$$

siendo

$$a = \rho e^{i\varphi}, \qquad z = re^{i\theta},$$

pues se tiene

$$|e^{az}| = e^{\rho r\cos(\varphi+\theta)} = e^{-\alpha r}$$

y $\alpha > 0$ en virtud de la hipótesis.

Procede ahora generalizar la desigualdad obtenida al caso de una función de género p. La función podrá expresarse por

$$F(z) = e^{Q(z)}\prod_1^\infty\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)e^{\frac{z}{a_n} + \frac{z^2}{2a_n^2} + \dots + \frac{z^p}{pa_n^p}},$$

siendo $Q(z)$ un polinomio a lo más de grado p, y la serie

$$\Sigma\left|\frac{1}{a_n^{p+1}}\right|$$

convergente.

Hay que demostrar que, siendo α un número positivo arbitrario, el producto

$$e^{-\alpha r^{p+1}}F(z)$$

tiende a cero con $\frac{1}{r}$.

Para llevar a término de un modo riguroso la demostración, es preciso antes asegurar la existencia de un número k tal, que para todos los valores de u se tenga

$$\left|(1-u)e^{\frac{u}{1} + \frac{u^2}{2} + \dots + \frac{u^p}{p}}\right| < e^{k|u|^{p+1}}.$$

Para patentizar esta existencia nos fijaremos en que el producto

$$e^{-|u|^{p+1}}(1-u)e^{\frac{u}{1}+\frac{u^2}{2}+\dots+\frac{u^p}{p}}$$

tiende a cero cuando $|u|$ crece indefinidamente; existirá, pues, un número N tal, que este producto no exceda a la unidad desde que $|u| > N$.

Consideremos los valores de u cuyo módulo esté comprendido entre $\frac{1}{2}$ y N; para uno de estos valores, el módulo del producto

$$(1-u)e^{\frac{u}{1}+\dots+\frac{u^p}{p}}$$

adquirirá el valor máximo M. Elijamos k' con la condición

$$M < e^{k'\left(\frac{1}{2}\right)^{p+1}}.$$

En este supuesto se tendrá

$$\left|(1-u)e^{\frac{u}{1}+\frac{u^2}{2}+\dots+\frac{u^p}{p}}\right| < e^{k'|u|^{p+1}}.$$

Para los valores de u inferiores a $\frac{1}{2}$ se verifica

$$\left|\log\left[(1-u)e^{\frac{u}{1}+\dots+\frac{u^p}{p}}\right]\right| = -\frac{|u|^{p+1}}{p+1} - \frac{|u|^{p+2}}{p+2} - \dots <$$

$$< \frac{|u|^{p+1}}{p+1}(1+|u|+|u^2|+\dots) < \frac{|u|^{p+1}}{p+1}\,\frac{1}{1-|u|} < \frac{2|u|^{p+1}}{p+1}$$

y siendo p a lo menos igual a 1, resulta

$$\left|(1-u)e^{\frac{u}{1}+\frac{u^2}{2}+\dots+\frac{u^p}{p}}\right| < e^{|u|^{p+1}}.$$

De ahí que, para satisfacer la desigualdad (6), basta tomar k igual al mayor de los dos números k' y 1.

Establecida esta cuestión preliminar, podemos llegar a la desigualdad de Poincaré siguiendo una marcha análoga a la que se adoptó para el caso de género cero. Siendo la serie

$$\Sigma \frac{1}{|a_n^{p+1}|}$$

convergente se pueden hallar los números α_n, de modo que

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n + \dots$$

y que, para valores de n suficientemente grandes, superiores al número fijo m,

$$\alpha_n = k\left|\frac{1}{a_n^{p+1}}\right|.$$

Haremos la descomposición de $e^{-\alpha_r p+1} F(z)$:

$$\Pi_1 = e^{Q(z)} \prod_1^m e^{-\alpha_n r^{p+1}} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \ldots + \frac{z^p}{p a_n^p}}$$

$$\Pi_2 = \prod_{m+1}^{\infty} e^{-\alpha_n r^{p+1}} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \ldots + \frac{z^p}{p a_n^p}}.$$

Entonces se comprueba sin dificultad que todos los factores de Π_2 son inferiores a la unidad, y que el producto Π_1 tiende a cero cuando r crece indefinidamente por ser de la forma

$$\tilde{\omega}(z) e^{\tilde{\omega}_1(z) - c r^{p+1}},$$

siendo $\tilde{\omega}$ y $\tilde{\omega}_1$ polinomios, y este último, a lo más, de grado p y $c > 0$.

Con ello queda sancionada la verdad del primer resultado que obtuvo Poincaré, y que señala el inicio de una nueva vida, exuberante y fecunda, para la teoría de las funciones enteras. Esta primera desigualdad de Poincaré establece una relación, maravilla de euritmia, entre los elementos que hemos designado con los ordinales 3.° y 2.°; el género nos fija un límite superior para el módulo de la función.

Si consideramos un círculo con centro en el origen y de radio r, el valor absoluto de la función entera tendrá un máximo en esta circunferencia. El conjunto de los máximos obtenidos para los diferentes valores de r forma una función $M(r)$, que recibe el nombre de *módulo máximo de la función entera*. Esta función es creciente.

Podremos, pues, enunciar el teorema de Poincaré en la forma siguiente:

«Si $F(z)$ es una función entera de género p, su módulo máximo cumple la desigualdad

$$M(r) < e^{\alpha r^{p+1}},$$

siendo α un número positivo arbitrario, y r suficientemente grande.»

Es decir, que el *orden de magnitud* de $M(r)$ es inferior al de $e^{\alpha r^{p+1}}$.

La segunda desigualdad de Poincaré establece una relación entre los elementos 3.° y 1.°, entre el género de la función y los coeficientes de su desarrollo tayloriano.

Partiendo del desarrollo en serie

$$F(z) = A_0 + A_1 z + A_2 z^2 + \ldots + A_m z^m + \ldots$$

se considera la integral

$$J(z) = (p+1) \int_0^\infty e^{-r^{p+1}} F(rz) r^h dr,$$

tomada a lo largo de un camino de integración real, siendo $h > 0$.

Es fácil darse cuenta de que esta integral no es impropia; en efecto, en virtud del primer teorema de Poincaré podemos afirmar, a partir de un cierto valor de r,

$$|F(rz)| < e^{\alpha|z|^{p+1}|r|^{p+1}},$$

y siendo α arbitrario podemos elegirlo de modo que

$$\alpha|z|^{p+1} < 1;$$

entonces la integral estudiada tiene sus elementos inferiores en valor absoluto a los de la integral convergente

$$\int_0^\infty e^{-\eta r^{p+1}} r^h dr \quad (\eta > 0).$$

Esto nos revela la naturaleza de la función $J(z)$; es una función analítica sin puntos singulares propios, es decir, una *función entera*. Su desarrollo en serie tendrá la forma

$$J(z) = B_0 + B_1 z + \ldots + B_m z^m + \ldots$$

siendo

$$B_m = A_m(p+1)\int_0^\infty e^{-r^{p+1}} r^{m+h} dr = A_m \Gamma\left(\frac{m+h+1}{p+1}\right).$$

La aparición de la función Γ se echa de ver en seguida haciendo el cambio de variables $r^{p+1} = t$, pues se obtiene

$$B_m = A_m \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{m+h-p}{p+1}} dt = A_m \int_0^\infty e^{-t} t^{\frac{m+h+1}{p+1}-1} dt.$$

Por ser $J(z)$ una función entera, el coeficiente B_m tiende a cero cuando m aumenta indefinidamente. De ello se desprende la segunda relación hallada por Poincaré:

«Si $F(z)$ es una función de género p, el producto

$$A_m \Gamma\left(\frac{m+h+1}{p+1}\right)$$

tiende a cero cuando $m \to \infty$.»

Si observamos que h es arbitrario, podemos tomarlo de tal suerte que

$$\frac{m+h+1}{p+1} = \text{un número entero},$$

y entonces la propiedad fundamental de la función Γ puede aplicarse y da

$$\lim_{m\to\infty} A_m \left(\frac{m+h+1}{p+1} - 1\right)! = 0.$$

Las fórmulas de aproximación de la citada función permiten dar nueva forma al resultado de Poincaré; la desigualdad

$$|A_m| < \frac{1}{\sqrt[p+1]{m!}}$$

se verifica a partir de un cierto valor de m. Dicho en otros términos:

«En una función entera de género p, el coeficiente de z^m, multiplicado por la raíz $(p + 1)$.ª de la factorial de m, tiende a cero cuando m crece indefinidamente.»

Pero la demostración misma de Poincaré permite deducir que también la raíz m.ª de este producto tiende a cero, puesto que

$$A_m \sqrt[p+1]{m!}$$

se presenta como el m.º coeficiente de una serie entera.

Borel obtiene esta nueva forma del segundo teorema de Poincaré sin echar mano de las fórmulas relativas a la función Γ. Omitiremos su razonamiento, altamente ingenioso, en obsequio a la brevedad.

Nos contentaremos con llamar la atención sobre la importancia de este segundo teorema. La desigualdad sencilla en que se resume, viene a fijar el valor asintótico de los coeficientes del desarrollo en serie de una función entera, dado que sea su género.

Por ejemplo: si la función entera es de género cero, podemos afirmar desde luego que, al crecer m indefinidamente, el coeficiente A_m crece más lentamente que $\frac{1}{m!}$.

Más adelante, después de estudiar los complementos aportados por Hadamard a los bellos resultados de Poincaré, tendremos ocasión de insistir en muchas de las cuestiones que ahora hemos solamente bosquejado. Entonces, al analizar los trabajos publicados a principios del corriente siglo, y singularmente los de Borel, llegaremos a evaluaciones mucho más precisas, y podremos comprobar cuán justificados son los ditirambos que hemos dedicado a Poincaré.

Todos los estudios posteriores están inspirados en las ideas que él dió a luz en su corta y famosa Memoria de 1883.

El potente ariete del genio pudo abrir una brecha en la muralla inexpugnable de una teoría obscura e incompleta, y por aquélla penetraron, con audacia y denuedo, un puñado de hombres ilustres para rendir la plaza tras una lucha ruda, pero coronada por el triunfo brillante y definitivo.

La Memoria de Hadamard

En 1892, la Academia de Ciencias de París otorgaba el gran premio de ciencias matemáticas a un trabajo de Hadamard, titulado «Etude sur les propriétés des fonctions entières et en particulier d'une fonction considerée par Riemann». No nos incumbe la labor de ponderar cuán acertada anduvo la primera entidad científica francesa en distinguir con el galardón óptimo las páginas presentadas por Hadamard. Los resultados por éste obtenidos constituyen el complemento de las ideas que había insinuado Poincaré; parece como si Poincaré hubiera cedido la palabra a su colega para que apurara los asuntos por él planteados, logrando de esta suerte consagrar su prestigio de talento privilegiado.

El mismo Poincaré hubo de mostrarse satisfecho del éxito obtenido por Hadamard, y no le regateó sus más cálidos panegíricos.

La Memoria coronada por la Academia es concisa y profunda; su lectura es un tanto indigesta y difícil. Es, por decirlo así, obra de romanos conseguir poner en claro los resultados fundamentales de entre las frases, en que cada palabra sugiere una idea, y cada idea da un nuevo aspecto a la teoría.

Intentaremos, sin embargo, resumir los conceptos del maestro con la mayor brevedad posible, no porque la labor sea ingrata, sino porque, al ceñirnos a las funciones de género finito, hemos de eludir algunos puntos en que Hadamard abordaba resultamente el estudio del género infinito.

La enorme importancia de la Memoria de Hadamard estriba precisamente en el hecho de que en ella se encuentra la demostración de los teoremas recíprocos de los de Poincaré.

Como consecuencia de sus investigaciones, logra Hadamard establecer de un modo preciso:

1.° Relación entre la ley de decrecimiento de los coeficientes y e orden de magnitud de la función para los grandes valores de la variable.

2.° Determinación del orden de magnitud de las raíces y del género de la función.

Los métodos seguidos por Hadamard están inspirados en los que adoptó en su famosa tesis doctoral «Essai sur l'étude des fonctions données par leur développement de Taylor». De ahí que, para comprender el alcance de las demostraciones, se requiera un estudio previo de esta Memoria. Pero abrigando el temor de que ello nos lleve demasiado lejos, hemos de procurar ofrecer sus resultados, evitando de la mejor manera toda incursión en la extensa tesis de Hadamard.

Expliquemos sucintamente en qué consiste la primera relación.

Sabido es que el desarrollo tayloriano de una función entera tiene como propiedad característica

$$\left|\sqrt[m]{a_m}\right| \to 0$$

para $m \to \infty$. De ahí resulta que la función entera

$$F(z) = a_0 + a_1 z + \ldots + a_m z^m + \ldots$$

es tal, que el módulo de su m.^{mo} coeficiente puede venir representado por

$$\frac{1}{[\varphi(m)]^m},$$

en donde $\varphi(m)$ es positivo e infinito con m. Supondremos además que $\varphi(m)$ es una función continua y creciente sometida a la condición de que $\log \varphi(m) + \frac{k}{m}$ sea creciente a partir de un cierto valor de m (k arbitrario).

Esto nos permitirá determinar una función $\chi(m)$, tal que se tenga

$$\varphi(m) = \sqrt[m]{\chi(m)}$$

siendo $\varphi(m)$ una función que cumple las condiciones antedichas.

La función χ puede formarse considerando los términos sucesivos de una progresión geométrica que se construye fácilmente, o bien, de un modo más intuitivo, construyendo una especie de polígono de Newton.

Tomemos como abscisas los valores de m, y como ordenadas los correspondientes de $\log \left|\frac{1}{a_m}\right|$.

Consideremos una semirrecta paralela al semieje y negativo que pase por el primer punto representado. Hagámosla girar en sentido contrario a las agujas de un reloj hasta que pase por uno o varios puntos siguientes. Así se obtiene el primer lado AB del polígono. Para hallar el segundo se da el giro alrededor del vértice B, en el mismo sentido, *et sic de cœteris*.

De esta suerte, nuestro polígono convexo dejará a un mismo lado todos los puntos representados y que no son vértices. De la construcción resulta que los coeficientes angulares de los lados, tarde o temprano, llegarán a ser positivos y crecientes.

La ordenada de esta línea quebrada representa el logaritmo de la función $\chi(m)$, puesto que

$$\left|\frac{1}{a_m}\right| = [\varphi(m)]^m = \chi(m)$$

y el coeficiente angular de la recta que une cada punto al origen es

$$\frac{\log [\varphi(m)]^m}{m} = \log \varphi(m).$$

La función $\chi(m)$ es creciente, y de tal manera que la razón $\frac{\chi(m+1)}{\chi(m)}$ es también creciente; resulta de ello que $\varphi(m)$ es también continua e indefinidamente creciente.

Entre dos enteros consecutivos m_0 y $m_0 + 1$, la función $\log \chi(m)$ es de la forma $am - b$, siendo

$$\begin{aligned} a &= \log \chi(m_0 + 1) - \log \chi(m_0); \\ b &= -(m_0 + 1) \log \chi(m_0) + m_0 \log \chi(m_0 + 1), \\ &= m_0(m_0 + 1)[\log \varphi(m_0 + 1) - \log \varphi(m_0)]. \end{aligned}$$

Entonces $\log \varphi(m)$ afectará la forma $a - \frac{b}{m}$ y la suma $\log \varphi + \frac{k}{m}$ será creciente para $b > k$. Esto se verifica para todo valor de k con tal que m_0 sea suficientemente grande, puesto que b aumenta indefinidamente con m_0, como se deduce sin esfuerzo de la expresión de b que precede.

Hemos, pues, obtenido una función φ que cumple las condiciones exigidas.

Además, si λ es un número positivo mayor que uno, se verifica para grandes valores de m

$$\frac{\varphi(\lambda m)}{\varphi(m)} > 1 + \frac{1}{m}.$$

En efecto, no hay más que considerar la función de t

$$\log \varphi(tm) - \log \varphi(m) + \frac{\lambda}{\lambda - 1}\left(\frac{1}{tm} - \frac{1}{m}\right)$$

y observar que es creciente a partir de $t = 1$; como que es nula para $t = 1$, será positiva para $t = \lambda$, de donde se desprende

$$\frac{\varphi(\lambda m)}{\varphi(m)} > e^{\frac{1}{m}} > 1 + \frac{1}{m}. \qquad [7]$$

Se trata ahora de demostrar que la función dada $F(x)$ *crece menos aprisa que*

$$x^{\varepsilon} e^{\int \frac{\psi(x)}{x} dx},$$

en donde ε es un número positivo arbitrariamente pequeño y $\psi(x)$ representa la función inversa de φ

Para conseguirlo sigue Hadamard el siguiente proceso:

Tomemos un número $x' > x$. En la serie que representa $F(x')$ consi-

deremos el último término que sea superior a la unidad. Se verifica

$$|a_m x'^m| > 1,$$

y de consiguiente,

$$\varphi(m) < x'.$$

El orden m_0 de este término será el mayor número entero contenido en $\varphi(x')$; separemos en un grupo estos m_0 primeros términos y formemos un segundo grupo que abarque desde el término $m_0 + 1$ hasta el que corresponda al máximo valor de m que satisfaga a la desigualdad

$$\varphi(m) < x'\left(1 + \frac{1}{m_0}\right).$$

cuyo valor designaremos por m_1.

Notemos, de paso, que m_0 aumenta indefinidamente con x, y que la razón $\frac{m_1}{m_0}$ tiende a la unidad, puesto que la desigualdad (7) es incompatible con

$$\frac{\varphi(m_1)}{\varphi(m_0)} \leqq 1 + \frac{1}{m_0}.$$

Luego

$$\frac{m_1}{m_0} \neq \lambda > 1.$$

El tercer grupo lo formarán los términos restantes de la serie, desde $m_1 + 1$ hasta el infinito.

Estudiemos la combinación

$$F(x') - \left(\frac{x'}{x}\right)^{m_0} F(x);$$

los m_0 primeros términos darán una suma negativa. El término en x^{m_0+h} dará

$$a_{m_0+h} x'^{m_0+h}\left[1 - \left(\frac{x}{x'}\right)^h\right];$$

sustituyamos

$$\left(\frac{x}{x'}\right)^h = e^{-h \log\left(\frac{x'}{x}\right)}$$

por

$$1 - h \log\left(\frac{x'}{x}\right),$$

que es menor; entonces se ve que queda el producto de $\log\left(\frac{x'}{x}\right)$ por una suma de términos de la forma

$$h a_{m_0+h} x'^{m_0+h}.$$

Los términos del segundo grupo son inferiores a la unidad, luego la suma correspondiente será inferior a $\frac{(m_1 - m_0)^2}{2}$.

Ahora bien: podemos suponer que $F(x')$ es superior a

$$e^{\int \frac{\psi(x')}{x'} dx'} = e^{\int \frac{m\varphi'(m)}{\varphi(m)} dm},$$

pues de no ser así, el teorema quedaria demostrado. Vamos a ver que en estas condiciones la razón $\frac{(m_1 - m_0)^2}{F(x')}$ tiende a cero.

Como quiera que $\frac{m_1}{m_0} \to 1$, nos basta estudiar lo que ocurre a $\frac{m_0^2}{F(x')}$.

Siendo la función $\log \varphi(m) + \frac{3}{m}$ creciente, a partir de un cierto valor de m, podremos afirmar

$$\frac{m\varphi'(m)}{\varphi(m)} > \frac{3}{m}.$$

De ello resulta que

$$e^{\int \frac{m\varphi'(m)}{\varphi(m)} dm} > Am^3,$$

siendo A una constante positiva. Y como que $F(x')$ es mayor que

$$e^{\int \frac{m\varphi'(m)}{\varphi(m)} dm},$$

queda probado que

$$\frac{m_0^2}{F(x')} \to 0.$$

En el tercer grupo se tiene

$$|a_{m+h} x'^{m+h}| < \left(\frac{1}{1 + \frac{1}{m_0}}\right)^{m_0+h}.$$

La suma relativa a los términos de esta forma es inferior a

$$\sum_{h=0}^{\infty} h \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{m_0}\right)^h} = (m_0 + 1)^2.$$

Esta suma y la precedente son de la forma $\varepsilon F(x')$; $(\varepsilon > 0)$, de suerte que podremos escribir

$$F(x')\left(1 - \varepsilon \log \frac{x'}{x}\right) > F(x)\left(\frac{x'}{x}\right)^{\psi(x')}.$$

De ahí, haciendo que $x' \to x$, se deduce

$$\frac{d \log F(x)}{d \log x} < \psi(x) + \varepsilon,$$

e integrando

$$F(x) < A x^{\varepsilon} e^{\int \frac{\psi(x)}{x} dx}.$$

Esta es la demostración, no poco artificiosa, de que se sirve Hadamard para establecer esta última desigualdad con el propósito de aplicarla a un caso particular que ha de permitirle deducir la relación entre el orden de magnitud de los coeficientes y el crecimiento de la función entera.

En efecto: supongamos que se tenga

$$|a_m| \leqq \frac{1}{(m!)^{\alpha}},$$

siendo α un número positivo arbitrario. La fórmula de aproximación de Stirling nos dice que la anterior expresión es de la forma

$$\frac{1}{(2\pi)^{\frac{\alpha}{2}}} \frac{e^{m\alpha}}{m^{\alpha\left(m+\frac{1}{2}\right)}},$$

en virtud de lo cual podemos tomar

$$\varphi(m) = \left(\frac{m}{K}\right)^{\alpha},$$

siendo k una constante. Entonces

$$\psi(x)$$

será de la forma

$$K x^{\frac{1}{\alpha}}$$

y

$$x^{\varepsilon} e^{\int \frac{\psi(x)}{x} dx}$$

será de la forma $e^{Hx^{\frac{1}{\alpha}}}$. Llegamos así al siguiente enunciado:

«Si el coeficiente de x^m es menor que $\frac{1}{(m!)^{\alpha}}$ la función crece más lentamente que

$$e^{Hx^{\frac{1}{\alpha}}},$$

siendo H una constante.»

Este resultado viene a ser una generalización importante de los teoremas de Poincaré. Allí vimos que se relacionaban los coeficientes con el

género de la función entera; aquí hemos obtenido una relación entre el orden de magnitud del coeficiente m^0 y el modo de crecimiento de la función.

Inversamente, conocida esta ley de crecimiento, se puede hallar la ley de decrecimiento de los coeficientes. Con ello se completará debidamente el segundo enunciado de Poincaré.

Atengámonos al caso más general, considerando una función V positiva e indefinidamente creciente con la variable, y supongamos que el crecimiento de $F(z)$ es más lento que el de $e^{V(x)}$.

Análogamente a lo que hizo Poincaré, consideremos la integral

$$\Phi(z) = \int_0^\infty e^{-V(t)} F(tz) dt,$$

tomada a lo largo del eje real o según un camino equivalente.

Para todos los valores de z esta integral es finita y representa una función entera. De ello resulta que los coeficientes a_m de $F(x)$ son inferiores a las inversas de los valores sucesivos de

$$\int_0^\infty e^{-V(t)} t^m dt.$$

El estudio de la ley de decrecimiento de a_m se reduce así al de la precedente integral cuando $m \to \infty$.

Es más sencillo obtenerla considerando las integrales que dan los valores de los coeficientes cuando se conoce la función

$$a_m = \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{F(z) dz}{z^{m+1}}.$$

Tomando para C el contorno de un círculo de radio R se ve que

$$|a_m| < \frac{e^{V(R)}}{R^m}. \qquad [8]$$

De esta manera se obtiene para a_m un límite excesivo. Para fijar un límite más aproximado, Hadamard hace

$$V(R) = \int \frac{\psi(R)}{R} dR$$

y busca el mínimo de la expresión (8). De igualar a cero la derivada se obtiene

$$\psi(R) = m,$$

o sea

$$R = \varphi(m).$$

Llevando este valor a la expresión (8) resulta

$$\frac{e^{\int \frac{m\varphi'(m)}{\varphi(m)} dm}}{[\varphi(m)]^m}.$$

Si $\psi(x)$ es de crecimiento más rápido que $x^{\frac{1}{\alpha}}$, $\varphi(m)$ será de crecimiento más lento que m^{α} y se tendrá

$$\sqrt[m]{\left|\frac{1}{a_m}\right|} > e^{-\alpha}\varphi(m).$$

Cuando ψ es de *crecimiento muy rápido*, es decir, cuando su crecimiento es más rápido que el de cualquier potencia de la variable, se considera α como infinitamente pequeño y se puede escribir

$$\sqrt[m]{\left|\frac{1}{a_m}\right|} > (1-\varepsilon)\varphi(m).$$

Hadamard dice que esta relación puede considerarse como el recíproco del teorema que demostramos poco ha.

Borel, quien en diversas ocasiones se ha ocupado del estudio del crecimiento de las funciones, procurando aportar el mayor rigor posible a las definiciones, ha hecho notar que la relación dada por Hadamard no es suficientemente precisa. En efecto: fundándose en el concepto de *orden de magnitud,* Borel demuestra que dos funciones de crecimiento muy lento

$$x = F(X),$$
$$x = G(X) = F(X) + \varepsilon,$$

siendo ε constante, no son necesariamente del mismo orden de magnitud.

Puesto que, si consideramos las funciones inversas (de crecimiento muy rápido)

$$X = f(x),$$
$$X = f(x-\varepsilon) = g(x),$$

la función $g(x)$ y la $f(x)$ no son del mismo orden de magnitud, pues es posible que se verifique

$$f(x) > e^{g(x)},$$

por pequeño que sea ε, con tal que x sea suficientemente grande, siempre que se elija para g una determinación conveniente.

Si aplicamos este resultado a la desigualdad que da Hadamard, se observa que, considerando ε como una constante, las funciones $\varphi(m)$ y $(1-\varepsilon)\varphi(m)$ pueden admitir funciones inversas de órdenes de magnitud muy diferentes y, por consiguiente, el orden de magnitud de $\psi(R)$ no queda suficientemente definido.

Vamos ahora a trazar un rápido diseño de la marcha que siguió Hadamard para establecer la solución del problema inverso del de Poincaré:

Obtener la ley de distribución de las raíces conociendo la ley de los coeficientes.

Esta fué una cuestión que, por su naturaleza, había asustado a los matemáticos. Se trataba de la resolución de una ecuación trascendente.

Dada la función entera

$$g(z) = c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \ldots + c_m z^m + \ldots$$

había que buscar las raíces de $g(z) = 0$.

Hadamard tuvo la feliz ocurrencia de considerar la función inversa

$$f(z) = \frac{1}{g(z)},$$

o sea

$$f(z) = C_0 + C_1 z + C_2 z^2 + \ldots + C_m z^m + \ldots,$$

existiendo entre los coeficientes las relaciones dadas por la regla de Cramer:

$$C_0 c_0 = 1, \quad C_0 c_1 + C_1 c_0 = 0, \text{ etc.}$$

La función $f(z)$ tendrá como polos los ceros de $g(z)$ y el problema queda reducido a la determinación de los polos de una función meromorfa.

Precisamente Hadamard había estudiado detenidamente esta cuestión en su tesis doctoral, y de los resultados en ella obtenidos se sirvió para la solución del problema planteado.

Veamos cómo procedió. Sea la función representada por la serie potencial

$$F(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots + a_m z^m + \ldots,$$

y propongámonos expresar que los puntos singulares situados en un círculo de radio ρ son polos en número de P (contando cada polo cuantas veces indique su grado de multiplicidad).

Si esto ocurre, podremos eliminar estos polos de la función, multiplicándola por un polinomio de grado P

$$\left(1 - \frac{z}{z_1}\right)^{\mu_1}\left(1 - \frac{z}{z_2}\right)^{\mu_2} \ldots = 1 + A^{(1)} z + \ldots + A^{(P)} z^P, \qquad [9]$$

y la serie así obtenida

$$F_1(z) = \Sigma b_m z^m$$

será convergente en un círculo de radio $\rho' > \rho$. Siendo

$$\lim \sup \sqrt[m]{b_{m+P}} = \frac{1}{\rho'}$$

podremos escribir

$$b_{m+P} = a_{m+P} + A^{(1)} a_{m+P-1} + \ldots + A^{(P)} a_m = \left[\frac{\theta(1+\varepsilon)}{\rho}\right]^m, \quad |\theta| < 1;$$

representando por ε una cantidad tan pequeña como se apetezca.

Recíprocamente, si existen números $A^{(1)}$, $A^{(2)}$.... $A^{(P)}$, tales que cumplan la precedente condición, la función dada no tendrá en el círculo de radio ρ más que polos, dados por la ecuación

$$1 + A^{(1)}z + \ldots + A^{(P)}z^P = 0.$$

Admitirá todos estos polos con tal que no pueda hallarse un polinomio de grado inferior que verifique las mismas condiciones.

Se considera entonces el determinante simétrico de orden $p + 1$,

$$D_{m.p} = \begin{vmatrix} a_m & a_{m+1} & \ldots & a_{m+p} \\ a_{m+1} & a_{m+2} & \ldots & a_{m+p-1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{m+p} & a_{m+p+1} & \ldots & a_{m+2p} \end{vmatrix}$$

siendo p un entero cualquiera. Haremos

$$\lim \sup \sqrt[m]{|D_{m.p}|} = l_p.$$

Desde luego cabe afirmar que l_p no puede exceder a $\frac{1}{\rho^{P+1}}$; pero en el caso en que exista el polinomio (9), podremos sustituir en la última columna del determinante las a por las b del mismo índice, que son inferiores a $\left(\frac{1+\varepsilon}{\rho'}\right)^m$, y se tendrá

$$l_P \leqq \frac{1}{\rho^P \rho'}.$$

Inversamente, si la desigualdad

$$l_p < \frac{1}{\rho^{p+1}},$$

se verifica para $p = P$, la función en el círculo de radio ρ admite P polos.

Si representamos por r_1, $r_2 \ldots r_p$, ... los módulos de los polos de la función, los P primeros de estos módulos serán iguales a ρ, de suerte que tendremos para todos los valores de p inferiores a P la ecuación

$$\frac{1}{r_1 r_2 \ldots r_p} = l_{p-1}.$$

También se verifica esta ecuación para los valores de p superiores a P, de suerte que puede afirmarse que la precedente ecuación *es general.*

Llegados a este punto, consideremos una función entera y abordemos la determinación de los polos de su inversa.

La expresión del determinante $D_{m.p}$ es en este caso

$$(-1)^{m(p-1)+\frac{p(p+1)}{2}} \frac{E_{m.p}}{a_0^{m+2p+1}},$$

siendo

$$E_{m.p} = \begin{vmatrix} a_{p+1} & a_p & \dots & a_0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{p+2} & a_{p+1} & \dots & a_1 & a_0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m+p-1} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m+2p} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & a_{p+1} \end{vmatrix}$$

y designando por $r_1, r_2 \dots r_p, \dots$ los módulos de los ceros de $F(z)$, se tendrá

$$\frac{1}{r_1 r_2 \dots r_{p+1}} = l_p = \lim_{m \to \infty} \sup \sqrt[m]{\left| \frac{E_{m.p}}{a_0^{m+2p+1}} \right|} = \frac{1}{|a_0|} \lim_{m \to \infty} \sup \sqrt[m]{|E_{m.p}|}.$$

Supongamos ahora que se tenga

$$|a_m| < \frac{1}{\chi(m)} = \frac{1}{[\varphi(m)]^m},$$

siendo $\varphi(m)$ una función positiva que crece indefinidamente con m. De acuerdo con lo establecido en otro lugar, podemos suponer que $\frac{\chi(m+1)}{\chi(m)}$ es creciente.

Busquemos un máximo de Em, p. Supondremos todos los términos positivos y sustituiremos cada a_m por el valor correspondiente de $\frac{1}{\chi(m)}$; es decir, consideraremos el determinante siguiente:

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{\chi(p+1)} & \frac{1}{\chi(p)} & \dots & \frac{1}{\chi(0)} & 0 & 0 \dots 0 \\ \frac{1}{\chi(p+2)} & \frac{1}{\chi(p+1)} & \dots & \frac{1}{\chi(1)} & \frac{1}{\chi(0)} & 0 \dots 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{\chi(m+p-1)} & \dots & \dots & \dots & \dots & \frac{1}{\chi(0)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{1}{\chi(m+2p)} & \dots & \dots & \dots & \dots & \frac{1}{\chi(p+1)} \end{vmatrix}$$

El número de términos de este determinante es $(p+2)^{m-1}(p+1)!$

El término mayor es el que corresponde a la diagonal principal. En efecto: todos los términos restantes presentan cuando menos una *inversión*. Contiene, por consiguiente, cada uno de estos términos, dos elementos $a_{i,k'}$ y $a_{i',k}$, tales que $i < i'$, $k < k'$. Si en lugar de este producto

considero $a_{ik}\ a_{i'k'}$, formo otro término del determinante, y este nuevo término es mayor que el precedente, lo cual se prueba observando que la razón

$$\frac{a_{i+1,k}}{a_{i,k}} = \frac{\chi(p+1+k-i)}{\chi(p+1+k-i-1)}$$

es creciente con k; lo mismo pasa a

$$\frac{a_{i+2,k}}{a_{i+1,k}}, \ldots, \frac{a_{i',k}}{a_{i'-1,k}},$$

y, por tanto, a su producto, que es $\frac{a_{i'k}}{a_{ik}}$. Se tendrá, pues,

$$\frac{a_{i'k'}}{a_{ik'}} > \frac{a_{i'k}}{a_{ik}}.$$

Resulta de ahí que el término mayor es el que no contiene inversión, que es el de la diagonal principal.

Llegamos de esta guisa al resultado

$$|E_{m,p}| \leqq (p+1)!(p+2)^{m-1}\left[\frac{1}{\chi(p+1)}\right]^{m+p-1},$$

y en consecuencia,

$$l_p \leqq \frac{p+2}{|a_0|\chi(p+1)}.$$

Pero como que el producto $r_1\ r_2 \ldots r_{p+1}$ es igual a $\frac{1}{l_p}$, el mayor factor de este producto, que es el último, es, a lo menos, igual a

$$\sqrt[p+1]{\frac{1}{l_p}};$$

es decir, salvo un factor que tiende a 1, es, a lo menos, igual a

$$\varphi(p+1) = \sqrt[p+1]{\chi(p+1)}.$$

El estudio del anterior determinante preocupó durante mucho tiempo a Hadamard, y según él cuenta, obtuvo el resultado de una manera insólita, como producto de la actividad del *yo subliminal.*

«J'étudiais—dice Hadamard—le genre des fonctions entières et j'avais a évaluer un déterminant. Pendant la nuit je fus reveillé par un bruit extérieur et le déterminant voulut bien se laisser évaluer.»

Así, como en los cuentos de hadas, surgió de repente la solución de la dificultad capital. Evaluado el determinante, Hadamard pudo formular su teorema, que enunció en la siguiente forma:

«Si el coeficiente a_m decrece más rápidamente que

$$\frac{1}{[\varphi(m)]^m},$$

el cero de orden p tiene un módulo superior a

$$(1-\varepsilon)\varphi(p),$$

siendo ε infinitamente pequeño para $p \to \infty$». Dicho de un modo más breve: *los módulos de las raíces crecen más rápidamente que*

$$\frac{1}{\sqrt[m]{|a_m|}}.$$

Aplicando este resultado al caso que consideramos en otro lugar, en que se tenía

$$\chi(m) = (m!)^\alpha, \quad \varphi(m) = m^\alpha = m^{\frac{1}{\lambda}},$$

resulta que el módulo r_n de la n^a raíz crece más rápidamente que $n^{\frac{1}{\lambda}}$; suponiendo que λ no es entero y que E + 1 es el entero inmediato superior, resulta que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{E+1}}$$

es convergente. Pero en el caso en que λ sea entero, nada puede decirse acerca de la convergencia de la serie.

Esto es precisamente lo que ocurre en el ejemplo citado por Poincaré en su Memoria. Se trata de la función de género cero

$$\prod_1^\infty \left(1 - \frac{z^2}{n^2 \log^2 n}\right) = \prod_1^\infty \left(1 - \frac{z}{n \log n}\right) e^{\frac{z}{n \log n}}.$$

No insistiremos ahora sobre este particular; se trata de un ejemplar del célebre *caso de excepción* que ha motivado múltiples y extensos comentarios de que tendremos sobrada ocasión de ocuparnos más adelante.

En cambio, creemos que será labor interesante dedicarnos unos momentos a analizar el método empleado por el matemático danés Erick Schou para obtener más sencillamente el resultado precitado, método elegante y que nada deja que desear respecto al rigor si nos ceñimos, como hacemos en esta tesis, a las funciones de Hadamard.

El trabajo de Schou *(Comptes rendus,* t. CXXV) se funda en una importante fórmula de Jensen, que desempeña papel principalísimo en la teoría de las funciones analíticas.

Sea $z = re^{\theta i}$ una variable compleja y α un número complejo distinto de cero. Para todo valor $r < |\alpha|$ se tiene

$$\log\left(1 - \frac{z}{\alpha}\right) = -\sum_1^\infty \frac{1}{\nu}\left(\frac{z}{\alpha}\right)^\nu;$$

separando las partes reales y habida cuenta de que

$$\mathcal{R}(a) = \frac{1}{2}(a + \dot{a})$$

($\dot{a}$ es el número conjugado de a) se llega a la siguiente igualdad:

$$\log\left|1 - \frac{z}{\alpha}\right| = -\sum_1^\infty \frac{r^\nu}{2\nu}\left(\frac{e^{\nu\theta i}}{\alpha^\nu} + \frac{e^{-\nu\theta i}}{\dot{\alpha}^\nu}\right).$$

Para los valores $r > |\alpha|$

$$\log\left|1 - \frac{z}{\alpha}\right| = \log\frac{r}{|\alpha|} - \sum_1^\infty \frac{1}{2\nu r^\nu}(\alpha^\nu e^{-\nu\theta i} + \dot{\alpha}^\nu e^{\nu\theta i}).$$

Suponiendo que r tiene un valor fijo, las series que figuran en los segundos miembros son uniformemente convergentes para todos los valores de θ.

Multipliquemos las anteriores igualdades por

$$\frac{1}{2\pi}e^{-k\theta i}d\theta (k \geqq 0),$$

e integremos de 0 a 2π. Entonces todos los términos, a excepción del constante, se anulan, y resulta:

Para $k = 0$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log\left|1 - \frac{z}{\alpha}\right|d\theta = \begin{cases} \log\dfrac{r}{|\alpha|} & \text{para } |\alpha| < r, \\ 0 & \text{para } |\alpha| > r. \end{cases}$$

Para $k > 0$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log\left|1 - \frac{z}{\alpha}\right|e^{-k\theta i}d\theta = \begin{cases} -\dfrac{1}{2k}\left(\dfrac{\alpha}{r}\right)^k & \text{para } |\alpha| < r, \\ -\dfrac{1}{2k}\left(\dfrac{r}{\alpha}\right)^k & \text{para } |\alpha| > r. \end{cases}$$

En el caso en que $r = |\alpha|$ las dos series son idénticas, pero se conservan uniformemente convergentes si en el intervalo $(0, 2\pi)$ se prescinde del entorno $(\theta' - \varepsilon, \theta' + \varepsilon)$ correspondiente al argumento θ' de x. Integrando como antes, se obtendrá:

Para $k = 0$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\log\left|1 - \frac{z}{\alpha}\right|d\theta = \frac{1}{2\pi}\sum_1^\infty \frac{2\,\text{sen}\,\nu\varepsilon}{\nu^2}.$$

y si $\varepsilon \to 0$, tiende a 0.

Para $k > 0$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log\left|1-\frac{z}{\alpha}\right| e^{-k\theta i} d\theta = \frac{1}{2\pi}\sum_1^{\infty}{}' \frac{\operatorname{sen}(k-\nu)\varepsilon}{\nu(k-\nu)} + \frac{1}{2\pi}\sum_1^{\infty}\frac{\operatorname{sen}(k+\nu)\varepsilon}{\nu(k+\nu)} -$$

$$-\frac{1}{2\pi}\,\frac{2\pi-2\varepsilon}{2k}\left(\frac{r}{\alpha}\right)^k,$$

y si $\varepsilon \to 0$, tiende a

$$-\frac{1}{2k}\left(\frac{r}{\alpha}\right)^k.$$

Hallado el valor de estas integrales definidas, consideremos una función meromorfa en una porción de plano que contenga el origen, el cual no es ni cero ni polo de la función. Sean $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$, todos los ceros y $\beta_1, \beta_2, \ldots \beta_n$ todos los polos situados en el interior o en la circunferencia del círculo $|z| = r$, interior al recinto tomado en consideración.

Es un resultado clásico el que nos autoriza poner

$$f(z) = f(0)\,\frac{\prod_1^n\left(1-\frac{z}{\alpha_\nu}\right)}{\prod_1^m\left(1-\frac{z}{\beta_\nu}\right)}\,f_1(z),$$

en donde $f_1(z)$ representa una función meromorfa en el interior del recinto dado y holomorfa en el interior y en la periferia del círculo $|z| = r$. Esta función será de la forma

$$f_1(z) = 1 + \sum_1^{\infty} A_\nu z^\nu = e^{\sum_1^{\infty} B_\nu z^\nu}$$

para $|z| < R$, siendo R el módulo del menor cero o polo exterior a $|z| = r$.

Tomando logaritmos e integrando, obtendremos

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|f(re^{i\theta})|d\theta = \log|f(0)| + \log\frac{r^{n-m}|\beta_1||\beta_2|\ldots|\beta_m|}{|\alpha_1||\alpha_2|\ldots|\alpha_n|},$$

por ser nula la integral correspondiente a $f_1(z)$.

Esta es la fórmula de Jensen. Aplicada a una función entera, se verifica para cualquier valor de r y afecta la forma

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log|f(re^{i\theta})|d\theta = \log|f(0)| + \log\frac{r^n}{|\alpha_1||\alpha_2|\ldots|\alpha_n|}.$$

Si observamos que el primer término del segundo miembro es constante, veremos que esta fórmula suministra un criterio para ilustrarnos acerca de la ausencia de ceros en el interior de un círculo dado.

La fórmula de Jensen nos da el valor medio del logaritmo del módulo de la función a lo largo de una circunferencia.

No estará de más indicar aquí una demostración preciosa del teorema

de Jensen, debida a Lindelöf y que se funda en la teoría del potencial logarítmico.

Sea $f(z)$ una función entera, $a_1, a_2, \ldots a_n$ sus ceros diferentes del origen; colocados según sus módulos crecientes; r un número positivo tal que

$$|a_n| < r < |a_{n+1}|;$$

C un círculo con centro en el origen y radio r. Supongamos que el origen es un cero de orden m y que cz^m sea el primer término del desarrollo de Mac-Laurin de $f(z)$. Se tiene

$$f(z) = z^m(z - a_1)(z - a_2)\ldots(z - a_n)\varphi(z),$$

siendo $\varphi(z)$ una función entera que no se anula en C y cuyo valor en el origen es

$$\varphi(0) = (-1)^n \frac{c}{a_1 a_2 \ldots a_n}.$$

Busquemos el valor medio de $\log |f(z)|$ en la circunferencia C, es decir, el valor de la expresión

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log |f(re^{i\theta})| d\theta.$$

Tomando los logaritmos resulta

$$\log |f(z)| = m \log |z| + \sum_1^n \log |z - a_v| + \log |\varphi(z)|.$$

El valor medio del primer término de la suma es

$$m \log r.$$

En cuanto al último término, como que $\varphi(z)$ representa una función regular en C, su valor medio en la circunferencia de C es igual (teorema de Gauss) al valor que adquiere en el centro, que es

$$\log |\varphi(0)| = \log \left| \frac{c}{a_1 a_2 \ldots a_n} \right|.$$

Finalmente, el valor medio del término $\log |z - a_v|$ es

$$\frac{1}{2\pi r}\int_c \log |z - a_v| ds,$$

siendo s el arco de la circunferencia C contado a partir de un punto fijo.

La integral que figura en esta expresión representa el valor que toma en el punto a_v el potencial logaritmico de una capa de densidad 1 extendida sobre C. Este potencial es constante en el interior de C; luego su valor en a_v es el mismo que en el origen, o sea

$$2\pi r \log r.$$

De todas estas consideraciones se desprende la fórmula que encierra el teorema de Jensen:

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \log |f(re^{i\theta})| d\theta = \log \left| \frac{cr^{m+n}}{a_1 a_2 \ldots a_n} \right|.$$

Establecido este teorema, resulta inmediatamente el primer teorema de Hadamard.

Para fijar las ideas, supongamos que el origen no es cero de $f(z)$.

Si el módulo máximo de la función $f(z)$ en la circunferencia C verifica la desigualdad

$$M(r) < e^{V(r)},$$

la fórmula de Jensen nos da

$$V(r) > \log \left| \frac{cr^n}{a_1 a_2 \ldots a_n} \right|.$$

Supongamos que el radio r de C es de la forma

$$\eta = s r_n,$$

siendo η un número positivo mayor que 2, y r_n el módulo de a_n. Se tendrá, en esta hipótesis,

$$V(r) > \log \frac{c\eta^n r_n^n}{r_n^n},$$

o sea

$$V(r) > kn \log \eta,$$

de donde

$$n < \frac{V(r)}{k \log \eta}.$$

Así hemos obtenido un limite superior del número de ceros de una función entera contenidos en un círculo de radio r.

En el caso en que se tenga

$$M(r) < e^{Ar^\alpha},$$

siendo A y α constantes, obtenemos

$$n < C r_n^\alpha,$$

si la constante C tiene el valor

$$C = \frac{A\eta^\alpha}{k \log \eta}.$$

Esta desigualdad es equivalente a

$$r_n > H n^{\frac{1}{\alpha}},$$

donde H representa una constante. Esta nueva forma nos permite enunciar el teorema de Hadamard de una manera muy sugestiva.

Para ello se introduce la noción de *orden aparente de una función entera*. Diremos que $F(z)$ es de *orden aparente* ρ', si para cualquier valor de ε, se tiene, siendo r suficientemente grande.

$$M(r) < e^{r^{\rho'+\varepsilon}}.$$

Una elección conveniente de la constante A justifica la desigualdad

$$M(r) < e^{Ar^{\rho'+\varepsilon}},$$

y entonces debe verificarse

$$r_n > Hn^{\frac{1}{\rho'+\varepsilon}},$$

lo cual nos dice que el exponente de convergencia de los r_n es, *a lo sumo*, igual a ρ', puesto que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\rho'+\varepsilon+\varepsilon}}$$

es convergente, cualquiera que sea ε.

Diremos, en consecuencia: El orden real ρ de una función entera es *a lo más* igual a su orden aparente.

Obtenida una relación entre el módulo máximo de la función y la distribución de sus ceros, quiso Hadamard averiguar cómo podían aplicarse estos resultados a la determinación del género de la función.

Hemos visto que, si el coeficiente a_m es en módulo inferior a

$$\frac{1}{(m!)^{\frac{1}{\lambda}}},$$

y si $p + 1$ es el entero inmediato superior a λ, la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{p+1}}$$

es convergente.

Pero esto no nos da suficientes garantías para afirmar impunemente que la función es de género p. Efectivamente: el teorema de Weierstrass nos manifiesta la forma general de una función entera $g(z)$:

$$g(z) = e^{H(z)} g_1(z).$$

En esta expresióm $H(z)$ es una función entera o un polinomio y $g_1(z)$ es un producto canónico de factores primarios

$$g_1(z) = \Pi \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \frac{1}{2}\left(\frac{z}{a_n}\right)^2 + \ldots + \frac{1}{p}\left(\frac{z}{a_n}\right)^p}.$$

Para demostrar que el género es p, es preciso además probar que $H(z)$ se reduce a un polinomio de grado p.

El problema se resuelve buscando un límite superior del cociente

$$\frac{g(z)}{g_1(z)}.$$

Conociendo ya un límite superior de $g(z)$ por el primer teorema de Hadamard, hemos de obtener un límite inferior de $g_1(z)$, lo cual se consigue mediante el segundo teorema de Hadamard, de que vamos ahora a ocuparnos.

Se nos da un producto canónico de factores primarios $g_1(z)$ y nos proponemos demostrar que se pueden trazar, tomando por centro el origen, círculos de radios indefinidamente crecientes sobre cada uno de los cuales la función $g_1(z)$ sea constantemente superior a

$$e^{-r^{\lambda+\varepsilon}}.$$

Una dificultad surge en seguida, y es que si el círculo de radio r pasa por un cero a_n, el módulo mínimo de $g_1(z)$ es cero. Por eso hay necesidad de limitar los radios de los círculos considerados, de suerte que eviten los ceros de la función.

La demostración que del segundo teorema de Hadamard da Borel, es tan sencilla y elegante, que no sabemos resistir a la tentación de indicarla en sustitución de la que figura en la labor original de Hadamard.

Se comienza por estudiar el caso en que $\lambda < 1$.

En este caso se trata de la función entera

$$g_1(z) = \Pi\left(1 - \frac{z}{a_n}\right),$$

suponiendo que, dado $\sigma < 1$, la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\sigma}}$$

es convergente; resulta de ello para un valor de n bastante grande

$$r_n > n^{\frac{1}{\sigma}}. \qquad [10]$$

Tracemos, con centro en el origen, dos círculos cuyos radios sean

$$r_n - 1 \quad \text{y} \quad r_n + 1.$$

Estos dos círculos limitan una corona C_n de *espesor* igual a 2; de ahí que el espesor total de las coronas $C_1\ C_2 \ldots C_n$ sea $2n$.

Con esto la demostración del teorema de Hadamard se reduce a probar que existen círculos de centro O y de radios siempre crecientes, exte-

riores a todas las coronas C_n. Entonces, si z está sobre uno de estos círculos, se tendrá

$$|z - a_n| > 1,$$

y podremos obtener un límite inferior del producto $g_1(z)$. Sea m un número que cumpla las condiciones

$$r_m \leqq 2r \leqq r_{m+1},$$

y n otro número sujeto a las condiciones

$$n^{\frac{1}{\sigma}} \leqq 2r < (n+1)^{\frac{1}{\sigma}};$$

suponiendo, además, que n es bastante grande para que se cumpla la desigualdad (10).

Se tendrá:

$$r_{n+1} > (n+1)^{\frac{1}{\sigma}} > 2r \geqq r_m,$$

de donde se deduce

$$n \geqq m.$$

Descompongamos $g_1(z)$ en tres factores, escribiendo

$$g_1(z) = \mathrm{ABC},$$

$$\mathrm{A} = \prod_1^m \left(1 - \frac{z}{a_i}\right),$$

$$\mathrm{B} = \prod_{m+1}^n \left(1 - \frac{z}{a_i}\right),$$

$$\mathrm{C} = \prod_{n+1}^\infty \left(1 - \frac{z}{a_i}\right),$$

y busquemos un límite inferior para el módulo de cada uno de los factores.

Se tiene, en primer lugar,

$$\mathrm{A} = \prod_1^m \frac{a_i - z}{a_i},$$

y teniendo en cuenta las condiciones impuestas

$$|\mathrm{A}| > \frac{1}{(2r)^m}.$$

Para B, hemos de observar que el módulo de cada uno de los factores es superior a $\frac{1}{2}$, por ser $r_i > 2r$ para $i > m$; luego

$$|\mathrm{B}| > \left(\frac{1}{2}\right)^{n-m}.$$

Finalmente, la desigualdad (10) nos autoriza a escribir

$$|C| > \prod_{n+1}^{\infty}\left(1 - \frac{r}{i^{\frac{1}{\sigma}}}\right),$$

y como quiera que cuando $a < \frac{1}{2}$ se verifica

$$1 - a > e^{-2a},$$

se tendrá

$$|C| > e^{-2r\sum_{n+1}^{\infty} i^{-\frac{1}{\sigma}}}.$$

Ahora bien, siendo $\sigma < 1$

$$\sum_{n+1}^{\infty} i^{-\frac{1}{\sigma}} < \int_n^{\infty} x^{-\frac{1}{\sigma}} dx = \frac{\sigma}{1-\sigma} n^{\frac{\sigma-1}{\sigma}} < \frac{\sigma}{1-\sigma}(2r)^{\sigma-1},$$

de donde

$$|C| > e^{-\frac{\sigma}{1-\sigma}(2r)^{\sigma}}.$$

Se obtiene así para $g_1(z)$ la limitación

$$|g_1(z)| = |ABC| > e^{-[m \log r + n \log 2 + \frac{\sigma}{1-\sigma}(2r)^{\sigma}]}.$$

En vista de que $m \leqq n < (2r)^{\sigma}$, el exponente resulta menor que

$$r^{\sigma}\left(2^{\sigma} \log r + 2^{\sigma} \log 2 + 2^{\sigma} \frac{\sigma}{1-\sigma}\right),$$

y como que, por pequeño que sea ε, puede tomarse r suficientemente grande para que

$$2^{\sigma}\left(\log r + \log 2 + \frac{\sigma}{1-\sigma}\right) < r^{\varepsilon},$$

se cumplirá

$$|g_1(z)| > e^{-r^{\sigma+\varepsilon}},$$

relación que tiene lugar para una infinidad de circunferencias de radios indefinidamente crecientes.

Tenemos así demostrado el segundo teorema de Hadamard, puesto que puede tomarse $\sigma = \lambda + \varepsilon$, siendo λ el exponente de convergencia de la sucesión de los módulos de los ceros, y entonces

$$|g_1(z)| > e^{-r^{\lambda+\varepsilon+\varepsilon}}.$$

Este valor λ es el orden real ρ de la función $g_1(z)$, y por ello resumiremos el teorema de Hadamard en la siguiente desigualdad:

$$|g_1(z)| > e^{-r^{\rho+\varepsilon}}.$$

La generalización al caso en que el orden ρ sea mayor que uno se hace

con gran facilidad. Sea q un entero superior a ρ y ω una raíz primitiva de la ecuación binomia

$$\omega^q = 1.$$

Hagamos

$$z^q = y,$$
$$r^q = R = |y|,$$
$$\Phi(y) = F(z) = g_1(z)g_1(\omega z)\ldots g_1(\omega^{q-1}z).$$

El orden aparente de $\Phi(y)$ es $\frac{\rho}{q} < 1$. Aplicando el teorema demostrado, diremos que existen una infinidad de círculos de radios crecientes sin cesar, en los cuales

$$|\Phi(y)| > e^{-R\frac{\rho+\varepsilon}{q}} = e^{-r^{\rho+\varepsilon}}$$

para cualquier valor de ε. Pero el teorema de Poincaré (generalizado por Borel) nos da las desigualdades

$$|G(\omega z)| < e^{r^{\rho+\varepsilon}}, \ldots, |G(\omega^{q-1}z)| < e^{r^{\rho+\varepsilon}}.$$

De consiguiente, se tendrá

$$g_1(z) > \frac{e^{-r^{\rho+\varepsilon}}}{e^{r^{\rho+\varepsilon}}, \ldots, e^{r^{\rho+\varepsilon}}} = e^{-qr^{\rho+\varepsilon}},$$

y como que ε es arbitrario, en nada influye el valor de q.

Demostrado con toda generalidad el segundo teorema de Hadamard, veamos qué servicio nos presta. Hemos considerado la función entera

$$g(z) = e^{H(z)}g_1(z),$$

y hemos buscado un límite superior de

$$e^{H(z)} = \frac{g(z)}{g_1(z)}.$$

El primer teorema de Hadamard da un límite superior de $g(z)$, y el segundo da un límite inferior de $g_1(z)$. Teniendo en cuenta estos límites se llega a la consecuencia de que el orden aparente de $e^{H(z)}$ es, a lo más, igual a ρ'; es decir, que $H(z)$ *es un polinomio de grado a lo sumo igual a* ρ'.

Cuando ρ' no es entero, el grado q de $H(z)$ será inferior a ρ', y como que el orden aparente del producto $e^{H(z)}g_1(z)$ no puede exceder al mayor de los dos números q y ρ, deberá verificarse

$$\rho' = \rho,$$

o sea que, *cuando el orden aparente no es entero, es igual al orden real.*

También comprobamos que en este caso, si $p + 1$ es el entero inme-

diatamente superior a ρ, el grado de $H(z)$ es p, con lo cual queda probado de un modo definitivo que la función $g(z)$ es de género p.

Con todo ello hemos conseguido poner en evidencia de qué manera llegó Hadamard a la demostración del teorema recíproco de Poincaré, estableciendo que, cuando el coeficiente a_m es del orden de magnitud de $\frac{1}{(m!)^{\frac{1}{\rho}}}$, siendo ρ no entero, la función entera $\Sigma a_m z^m$ es de género p, siendo $p + 1$ el entero inmediato superior a ρ.

Cuando ρ es entero, nada se pudo decir como consecuencia del método de Hadamard; queda la duda de si el género será p o $p + 1$.

Esta inseguridad torturadora que indica Hadamard hacia el final de su Memoria fué el estímulo más eficaz para que se llevaran a cabo innumerables trabajos hasta conseguir una solución aceptable para este caso inabordable, que se conoce con el nombre de *caso de excepción*.

Antes de dedicarnos a su estudio, nos parece oportuno citar, siquiera sea a vuela pluma, una modificación del teorema de Hadamard llevada a cabo por Edmond Maillet con objeto de darle mayor precisión.

Maillet enuncia su teorema del modo siguiente:

«Dado un producto canónico $g_1(z)$ de factores primarios de orden ρ y un número positivo arbitrario ε, si se describe alrededor de cada cero un círculo de radio η finito ($\eta \leqq 1$ arbitrario), en todo punto exterior a estos círculos se tiene, para r bastante grande, la desigualdad

$$|G(z)| > e^{-r^{\rho+\varepsilon}}.$$

La misma desigualdad se verifica para una función entera cualquiera, siendo entonces ρ su orden aparente.»

El método de Maillet consiste en considerar, no los puntos exteriores a las coronas C_n, comprendidas entre dos círculos de radios $r_n - 1$ y $r_n + 1$ y con centro en el origen, sino el círculo Γ_n de radio $\eta \leqq 1$ descrito desde el punto a_n como centro y que está comprendido en esta corona.

Para la demostración no hay más que seguir paso a paso la de Borel, teniendo en cuenta que en este caso para todo punto exterior a Γ_n se tiene

$$|z - a_n| \geqq \eta.$$

De esta manera se llega a la relación

$$|G(z)| > e^{-n\log 2 - m\log r - \frac{\sigma}{1-\sigma}(2r)^{\sigma} + m\log\eta},$$

y tomando ε y r de modo que

$$2^{\sigma}\left(\log\frac{r}{\eta}+\log 2+\frac{\sigma}{1-\sigma}\right)<r^{\varepsilon},$$

se obtiene como antes

$$|G(z)|>e^{-r^{\sigma+\varepsilon}}.$$

La extensión al caso en que $\rho>1$ es exactamente igual a la que ya conocemos.

Esto nos permite enunciar el teorema de Hadamard en una forma concisa y muy expresiva.

«Dada una función entera, existe una infinidad de puntos del plano en los cuales el módulo mínimo es del mismo orden de magnitud que el inverso del módulo máximo.»

Este resultado ha sido el punto de partida de los trabajos de Borel relativos a la distribución de los ceros de una función entera, en los cuales ha conseguido precisar de manera adecuada los criterios de *crecimiento* y de comparación entre los órdenes de magnitud.

No hemos de ocuparnos aquí de esta notable Memoria, pues en ella se abordan ya resueltamente las cuestiones del género infinito y salen, por consiguiente, de la ruta que nos hemos trazado.

Pero no queremos dar por terminado el estudio de la Memoria de Hadamard sin mentar, aunque sea muy brevemente, las aplicaciones de sus teoremas fundamentales, que ocupan las últimas páginas del trabajo original y que reproduce Borel, con varias adiciones, en su Monografía.

Una primera aplicación se refiere a la determinación del factor exponencial de una función entera. Considera la función

$$\frac{\operatorname{sen} z}{z}=F(y),$$

siendo $y=z^2$.

La función $F(y)$ es de la forma

$$F(y)=\frac{e^{i\sqrt{y}}-e^{i\sqrt{y}}}{2i\sqrt{y}}.$$

Su módulo máximo para $|y|=r$ verifica la desigualdad

$$e^{r^{\frac{1}{2}-\varepsilon}}<M(r)<e^{r^{\frac{1}{2}}},$$

de lo cual resulta que el orden aparente de $F(y)$ es igual a $\frac{1}{2}$. Se tiene,

por otra parte, por Weierstrass

$$F(y) = e^{H(y)}\left(1 - \frac{y}{\pi^2}\right) \cdots \left(1 - \frac{y}{n^2\pi^2}\right) \cdots,$$

por ser

$$\pi^2,\ 4\pi^2,\ 9\pi^2,\ 16\pi^2,\ \ldots,$$

los ceros de $F(y)$. Pero los teoremas de Hadamard legitiman el aserto de que $H(y)$ se reduce a una constante; y como que $F(y) = 1$ para $y \to 0$, se obtiene

$$F(y) = \prod_1^\infty \left(1 - \frac{y}{n^2\pi^2}\right),$$

o sea el desarrollo en producto infinito del seno complejo

$$\operatorname{sen} z = z \prod_1^\infty \left(1 - \frac{z^2}{n^2\pi^2}\right).$$

En los cursos de cálculo integral (por ejemplo, Picard, t. II) no se llega a deducir inmediatamente esta fórmula del teorema de Weierstrass. Hay que hacer una demostración especial para probar que el factor exponencial desaparece. Con los teoremas de Hadamard se obtiene *sin cálculo alguno.*

La segunda aplicación de estos teoremas es de mucha mayor trascendencia, y fué la que motivó los profundos estudios de Hadamard. Se trata de la determinación del género de la función $\xi(t)$ de Riemann, que interviene en su Memoria titulada *Ueber die Anzahl der Primzahlen unter einer gegebenen Grösse (Gesammelte Werke).*

El razonamiento de Riemann se funda en el hecho de que $\xi(t)$, considerada como función de t^2, es de género cero. Riemann lo enuncia en su trabajo, pero sin dar una demostración satisfactoria.

La función ξ presenta estrecha relación con la célebre función ξ definida por

$$\zeta(z) = 1 + \frac{1}{2^z} + \frac{1}{3^z} + \cdots + \frac{1}{n^z} + \cdots,$$

en donde z es un número complejo cuya parte real es superior a la unidad.

Si en la fórmula clásica

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1}\, dt$$

hacemos la sustitución $t = nt$, resulta

$$\frac{1}{n^z}\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-nt} t^{z-1}\, dt.$$

Y dando a n los valores consecutivos 1, 2, 3 ..., y sumando las igualdades obtenidas, se llega a la relación

$$\Gamma(z)\zeta(z) = \int_0^\infty \frac{t^{z-1}}{e^t - 1}\, dt.$$

En esta integral el camino de integración es real y está únicamente definida para valores de z tales, que la parte real de $z - 1$ sea positiva.

Riemann extiende esta integral a todo el plano del modo siguiente:

Imagina un lazo que rodea al origen y lo enlaza al punto impropio del semieje real positivo. Se supone que este contorno γ se recorre partiendo del infinito, hasta el origen, por encima del eje x, y desde el origen hasta el infinito por debajo de dicho eje.

Consideremos la integral

$$\int_\gamma \frac{z^{s-1} dz}{e^z - 1}.$$

Cuando z esté por debajo de $0x$, tomaremos

$$z^{s-1} = e^{(s-1)\log z},$$

de lo cual resulta para valor de z por encima de $0x$

$$z^{s-1} = e^{(s-1)(\log z - 2\pi i)} = e^{-2\pi i s} e^{(s-1)\log z},$$

dado el sentido del giro alrededor del origen. El valor de la integral no alterará si suponemos que los labios de la cortadura se confunden con $0x$, reduciéndose a cero el radio del círculo que rodea el origen. De ahí que

$$\int_\gamma \frac{z^{s-1}\, dz}{e^z - 1} = e^{-2\pi i s} \int_\infty^0 \frac{x^{s-1}\, dx}{e^x - 1} + \int_0^\infty \frac{x^{s-1}\, dx}{e^x - 1},$$

y como consecuencia

$$(1 - e^{-2\pi i s})\zeta(s)\Gamma(s) = \int_\gamma \frac{z^{s-1}\, dz}{e^z - 1} = \Phi(s),$$

expresión que es válida para todo valor de s.

La función $\Phi(s)$ es entera; para obtener su orden aparente hay que hallar un límite superior de su módulo. Para ello se divide el contorno γ en dos partes γ' y γ'' que contengan, respectivamente, los puntos que cumplen las condiciones

$$|z| < r^2 \quad \text{y} \quad |z| > r^2.$$

Se tiene

$$|\Phi(s)| < \left| \int_{\gamma'} \frac{z^{s-1}\, dz}{e^z - 1} \right| + \left| \int_{\gamma''} \frac{z^{s-1}\, dz}{e^z - 1} \right|.$$

El segundo sumando, para un valor de r suficiente, puede llegar a ser inferior a un número previamente fijado, ya que γ'' llega a estar tan próximo cuanto se quiera al semieje real. El primer sumando es menor que

$$(r^2)^{r-1}\int_\gamma \left|\frac{dz}{e^z-1}\right| = Ar^{2r-2}, \quad A = \text{const.}$$

Tendremos, por tanto,

$$M(r) < e^{r^{1+\varepsilon}}$$

a partir de un cierto valor de r. Podemos, pues, afirmar que el orden aparente de $\Phi(s)$ es *a lo más igual a* 1.

La función considerada por Riemann es

$$\xi(t) = \Gamma\left(\frac{s}{2}\right)\frac{s}{2}(s-1)\pi^{-\frac{s}{2}}\zeta(s),$$

siendo

$$s = \frac{1}{2} + it.$$

Demuestra el ilustre geómetra alemán que $\xi(t)$ es una función entera y par. Al sustituir $\xi(s)$ por su valor, se obtiene

$$\xi(t) = \frac{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right)s(s-1)\pi^{-\frac{s}{2}}\Phi(s)}{\Gamma(s)(1-e^{-2\pi is})},$$

sabiendo que $\frac{1}{\Gamma(s)}$ es una función entera de orden aparente igual a uno, se podrá escribir

$$\xi(t) = \frac{M_1(t)M_2(t)\ldots M_k(t)}{N_1(t)N_2(t)\ldots N_k(t)},$$

siendo $M_1, M_2, \ldots M_k$; $N_1, N_2, \ldots N_k$ funciones enteras de orden aparente a lo más igual a uno. El teorema de Weierstrass nos dará

$$\xi(t) = \frac{e^{At+A'}\prod_1^\infty\left(1-\frac{t}{\alpha_i}\right)e^{\frac{t}{\alpha_i}}}{e^{Bt+B'}\prod_1^\infty\left(1-\frac{t}{\beta_i}\right)e^{\frac{t}{\beta_i}}}.$$

Por ser $\xi(t)$ una función entera, los β_i deben hallarse entre los α_i; suprimiendo, pues, los factores comunes, se tendrá

$$\xi(t) = e^{Ct+C'}\prod_1^\infty\left(1-\frac{t}{\gamma_i}\right)e^{\frac{t}{\gamma_i}},$$

y siendo los γ' ceros que figuraban entre los α_i, el exponente de convergencia de los γ_i será el mismo que el de los α_i, que es a lo más igual a la unidad.

Luego el orden real de $\xi(t)$ es, a lo sumo, igual a 1. Observando que $\xi(t)$ es par, al tomar t^2 como variable independiente, el orden de la función de t^2 será, a lo más, $\frac{1}{2}$, y, como consecuencia, *su género será igual a cero.*

Se tendrá

$$\xi(t) = \xi(0) \prod \left(1 - \frac{t^2}{\gamma_i^2}\right);$$

es decir, que la función $\xi(t)$ (considerada como función de t^2) se expresa mediante un producto canónico de factores primarios y una constante, sin factor exponencial.

Queda así fuera de duda la proposición fundamental de Riemann.

Posteriormente se han desarrollado las ideas de Riemann en trabajos notabilísimos, entre los cuales citaremos:

Landau: «Ueber die Verteilung der Nullstellen der Riemmannschen Zetafunktion», *Math. Annalen*, 66. 1909.

Von Mangoldt: «Zur Verteilung der Nullstellen der Riemannschen Funktion $\xi(t)$», *Math. Annalen*, 60. 1905.

TERCERA PARTE

COMPLEMENTOS DE LA TEORÍA POSTERIORES A POINCARÉ

Hénos aquí llegados al término de una veloz excursión por los trabajos fundamentales de Poincaré y de Hadamard. A pesar de la celeridad con que hemos pasado por ellos, creemos haber hecho resaltar su trascendencia y su fecundidad, y no nos pararemos a repetir una vez más que las ideas de aquellos matemáticos, tan profundamente intuitivos, llamaron a nueva vida una teoría que ya parecía agotada y exhausta. Sonó la voz del genio, y con el poder sobrenatural del *Surge et ambula* evangélico, anunció la resurrección triunfal a una vida eterna.

Nos incumbe ahora dedicarnos a ver qué desarrollo adquirió la teoría de las funciones enteras con la intervención de los continuadores de los estudios capitales de Poincaré, y a comprobar, con admiración, cómo ha podido llegarse a establecer un cuerpo de doctrina completo para las funciones de Hadamard.

Ocupará nuestra atención, en primer lugar, el complemento aportado por Borel a los teoremas de Poincaré.

En éstos interviene el género de la función, que es un número entero. Pero ¿por qué ha de ser entero? Borel no halla razón suficiente y lo reemplaza en sus investigaciones por el orden real ρ, número positivo, pero que no está sujeto a la condición de ser entero.

De esta suerte sus resultados son notablemente más precisos, y logra obtener para el módulo máximo una limitación más estrecha.

Sigamos unos momentos las disquisiciones de Borel.

Consideremos un producto canónico de factores primarios de género p

$$F(z) = \prod_{1}^{\infty} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \frac{z^2}{2a_n^2} + \dots + \frac{z^p}{pa_n^p}}.$$

Si $r_n = |a_n|$, debe cumplirse que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{p+1}}$$

sea convergente; pero suponemos que además nos consta que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^\sigma}$$

es convergente, siendo σ *un número inferior a* p + 1. Hay que demostrar que para valores bastante grandes de r se tiene la desigualdad

$$|F(z)| < e^{\varepsilon r^\sigma} \qquad (\varepsilon > 0 \text{ arbitrario}).$$

Si suponemos $\sigma = p + 1$, esta proposición se reduce al primer teorema de Poincaré. Admitiremos la doble desigualdad

$$p < \sigma < p + 1.$$

Siendo la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^\sigma}$$

convergente, el teorema de Abel-Pringsheim nos dice debe verificarse .

$$\lim \frac{n}{r_n^\sigma} = 0,$$

o sea que para $n > m$

$$r_n > \eta n^{\frac{1}{\sigma}} \qquad (\eta > 0 \text{ dado con antelación}).$$

Además vimos que existía un número k de tal índole que, para todo valor de u,

$$\left|(1-u)e^{\frac{u}{1}+\frac{u^2}{2}+\dots+\frac{u^p}{p}}\right| < e^{k|u|^{p+1}}.$$

Siendo $r = |z|$, impondremos a n la condición

$$r = \eta n^{\frac{1}{\sigma}},$$

suponiendo ya tomado $n > m$.

Descompondremos el producto en dos factores

$$F(z) = \Pi_1 \Pi_2 \begin{cases} \Pi_1 = \prod_{1}^{n} \left(1 - \frac{z}{a_i}\right) e^{\frac{z}{a_i} + \frac{z^2}{2a_i^2} + \dots + \frac{z^p}{pa_i^p}} \\ \Pi_2 = \prod_{n+1}^{\infty} \left(1 - \frac{z}{a_i}\right) e^{\frac{z}{a_i} + \dots + \frac{z^p}{pa_i^p}}. \end{cases}$$

Para evaluar Π_1 observemos que

$$\left|1 - \frac{z}{a_i}\right| < e^{\left|\frac{z}{a_i}\right|} = e^{\frac{r}{r_i}},$$

de donde

$$|\Pi_1| < \prod_1^n e^{2\frac{r}{r_i} + \frac{r^2}{2r_i^2} + \dots + \frac{r^p}{p r_i^p}},$$

o sea

$$|\Pi_1| < e^{2r\sum_1^n \frac{1}{r_i} + \frac{r^2}{2}\sum_1^n \frac{1}{r_i^2} + \dots + \frac{r^p}{p}\sum_1^n \frac{1}{r_i^p}}.$$

Todo queda reducido a obtener un límite superior de la suma

$$\sum_1^n \frac{1}{r_i^\lambda}.$$

Para ello tengamos presente la desigualdad antes obtenida

$$r_n > \eta n^{\frac{1}{\sigma}},$$

la cual nos da

$$\sum_1^n \frac{1}{r_i^\lambda} < c_\lambda + \frac{1}{\eta^\lambda}\sum_2^n \frac{1}{n^{\frac{\lambda}{\sigma}}},$$

designando por c_λ una constante positiva, función de η.

Además tenemos

$$\sum_2^n \frac{1}{n^{\frac{\lambda}{\sigma}}} < \int_1^n \frac{dn}{n^{\frac{\lambda}{\sigma}}} < \frac{\sigma}{\sigma - \lambda} n^{\frac{\sigma-\lambda}{\sigma}},$$

y como que, dada la elección de r,

$$n^{\frac{1}{\sigma}} = \frac{r}{\eta},$$

resulta

$$\sum_1^n \frac{1}{r_i^\lambda} < c_\lambda + \frac{1}{\eta^\lambda}\left(\frac{r}{\eta}\right)^{\sigma-\lambda} \frac{\sigma}{\sigma - \lambda}.$$

Obtenemos, en virtud de ello,

$$r^\lambda \sum_1^n \frac{1}{r_i^\lambda} < c_\lambda r^\lambda + \frac{r^\sigma}{\eta^\sigma}\frac{\sigma}{\sigma - \lambda},$$

y llevando este valor a Π_1

$$|\Pi_1| < e^{2\left(c_1 r + \frac{r^\sigma}{\eta^\sigma}\frac{\sigma}{\sigma-1}\right) + \frac{1}{2}\left(c_2 r^2 + \frac{r^\sigma}{\eta^\sigma}\frac{\sigma}{\sigma-2}\right) + \dots + \frac{1}{p}\left(c_p r^p + \frac{r^\sigma}{\eta^\sigma}\frac{\sigma}{\sigma-p}\right)}.$$

Fijado ε, elegiremos η de modo que

$$\frac{1}{\eta^\sigma}\left[\frac{2\sigma}{\sigma - 1} + \frac{\sigma}{2(\sigma - 2)} + \dots + \frac{\sigma}{p(\sigma - p)}\right] < \varepsilon$$

cuando η sea conocido, las c_λ quedarán determinadas y tomaremos entonces r bastante grande para que

$$2c_1 r + \frac{1}{2} c_2 r^2 + \ldots + \frac{1}{p} c_p r^p < \varepsilon r^\sigma,$$

y se tendrá

$$|\Pi_1| < e^{2\varepsilon r^\sigma}.$$

Pasemos a Π_2. El módulo de cada factor es menor que

$$e^{k\left|\frac{z}{a_i}\right|^{p+1}} = e^{k\left(\frac{r}{r_i}\right)^{p+1}},$$

y de consiguiente,

$$|\Pi_2| < e^{kr^{p+1}\sum\limits_{n+1}^{\infty} \frac{1}{r_i^{p+1}}},$$

y en virtud de la condición sentada al principio para $n > m$

$$\sum_{n+1}^{\infty} \frac{1}{r_i^{p+1}} < \int_n^\infty \frac{dn}{\eta^{p+1} n^{\frac{p+1}{\sigma}}} = \frac{1}{\eta^{p+1}} \frac{\sigma}{p+1-\sigma} \frac{1}{n^{\frac{p+1-\sigma}{\sigma}}}.$$

Como que

$$\frac{r}{\eta} = n^{\frac{1}{\sigma}},$$

se tendrá

$$|\Pi_2| < e^{kr^{p+1} \frac{1}{\eta^{p+1}} \frac{\sigma}{p+1-\sigma} \left(\frac{\eta}{r}\right)^{\frac{p+1-\sigma}{\sigma}}},$$

o sea

$$|\Pi_2| < e^{\frac{k\sigma}{p+1-\sigma} \frac{1}{\eta^\sigma} r^\sigma}.$$

Siendo k independiente de r y de n, podemos tener siempre la desigualdad

$$\frac{k\sigma}{p+1-\sigma} \frac{1}{\eta^\sigma} < \varepsilon,$$

de donde

$$|\Pi_2| < e^{\varepsilon r^\sigma}.$$

Llegamos por este camino a la proposición enunciada:

$$|F(z)| = |\Pi_1 \Pi_2| < e^{2\varepsilon r^\sigma}.$$

Apliquemos el resultado obtenido. Sea ρ el exponente de convergencia de la sucesión

$$r_1, r_2, r_3, \ldots, r_n, \ldots$$

Primer caso: ρ *no es entero*. Sabemos que la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^\rho}$$

puede ser convergente o divergente. Si es divergente, tomaremos $\sigma = \rho + \varepsilon$ y se tendrá

$$|F(z)| < e^{\varepsilon' r^{\rho+\varepsilon_1}} = e^{r^{\rho+\varepsilon}}.$$

Si es convergente, se podrá tomar $\sigma = \rho$ y será

$$|F(z)| < e^{\varepsilon r^{\rho}}.$$

Ambas desigualdades se cumplen, sea cualquiera ε, a partir de un valor de r suficientemente grande.

Segundo caso: ρ *es entero*. Si la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_n^{\rho}}$$

es divergente se tomará $\sigma = \rho + \varepsilon$ y se tendrá la misma desigualdad que en el caso anterior, y si la serie es convergente, el teorema de Poincaré nos permite escribir la desigualdad correspondiente.

Cuando se verifica

$$|F(z)| < e^{r^{\rho+\varepsilon}},$$

ρ recibe el nombre de *orden por defecto*, y cuando se tiene

$$|F(z)| < e^{\varepsilon r^{\rho}},$$

se llama *orden por exceso*.

No habrá que insistir en la amplitud y el rigor que estas nuevas relaciones ofrecen, comparadas con las de Poincaré.

Otros muchos progresos importantes debe a Borel la teoría de las funciones de Hadamard, particularmente el estudio sistemático de las funciones *de crecimiento regular*, es decir, de las funciones cuyo módulo máximo $M(r)$ satisface a partir de un cierto valor de r a la doble desigualdad

$$e^{r^{\rho-\varepsilon}} < M(r) < e^{r^{\rho+\varepsilon}}.$$

Pero el estudio de estas cuestiones nos alejaría mucho de las fronteras que hemos asignado a nuestro trabajo, y nos contentaremos con decir que, aparte de la monografía a que tantas veces hemos aludido, los resultados de Borel están ampliamente desarrollados en sus *Leçons sur la théorie de la croissance* (París, 1910).

Desde el punto de vista en que nos hemos situado, será para nosotros mucho más interesante ver de qué manera se ha logrado completar los teoremas de Poincaré y de Hadamard, llenando las lagunas que sus mismos autores señalaron.

En la Memoria de Hadamard, una vez terminada la demostración de su segundo teorema, se leen las siguientes palabras:

«La réciproque du theorème de M. Poincaré est donc bien établie pour ρ non entier. Si ρ est un entier $p + 1$ il y a doute. Notre fonction peut être du genre p ou du genre $p + 1$.

»A cause de ce cas douteux, les recherches précédentes ne permettent pas encore de résoudre complèment la question posée par M. Poincaré dans son Mémoire et de décider si le genre se conserve dans la différentiation ou dans une combinaison linéaire. Nous pouvons seulement affirmer que la dérivée d'une fonction de genre p ou la somme de deux pareilles fonctions est *en général* de genre p et *au plus* de genre $p + 1$.»

Yo no sé qué acentos de amarga queja hay en estas líneas; pero lo cierto es que, durante mucho tiempo, fueron una tortura para los analistas y el duro acicate que les incitó a emprender largos y onerosos trabajos para disipar las densas nieblas que impedían el paso de la luz que los brillantes estudios de Poincaré y Hadamard debían dar.

La gloria de la solución definitiva va unida a los nombres de Boutroux, Lindelöf y Wiman.

* * *

Empezaremos por indicar los métodos seguidos por Boutroux.

Este admirable matemático francés, sobrino del gran Poincaré, dedicó su tesis doctoral al estudio de las propiedades de las funciones enteras. De su Memoria entresacaremos las cuestiones relativas a las funciones de Hadamard; pero hemos de advertir que en ella ocupan amplio lugar los desarrollos de la teoría de las funciones de orden infinito, extendiendo a éstas los resultados anteriormente obtenidos.

Boutroux se propone poner de manifiesto que el modo de crecimiento de una función entera es su propiedad característica, resultando un elemento distintivo de mayor potencia que el género. Pero para que este elemento pueda ser utilizado, es preciso definirlo con más exactitud.

Hemos visto que Hadamard logró obtener un límite superior del número de ceros de una función entera, interiores a un círculo $|z| = r$. Se ha demostrado que si el módulo máximo verifica la desigualdad

$$M(r) < e^{V(r)},$$

se tiene

$$n < CV(r) \quad \text{(C const. finita)}.$$

Por su parte, Borel obtuvo un límite superior para un producto canónico $G(z)$, demostrando que la desigualdad, cumplida a partir de un cierto n

$$r_n > n^{\frac{1}{\rho+\alpha}},$$

lleva como consecuencia

$$|G(z)| < e^{r^{\rho+\varepsilon}},$$

siendo ρ el orden real del producto de factores primarios.

Pero Boutroux quiere dar una representación asintótica del módulo máximo con la mayor exactitud posible, y para ello se propone, ante todo, obtener para $M(r)$ un límite superior más preciso que el de Borel.

A primera vista no puede decirse hasta qué punto llega la relación obtenida entre el crecimiento de $M(r)$ y el número n, ni si es necesario, para alcanzar una mayor precisión, poner en juego elementos que aumenten las dificultades del problema.

Borel sostuvo el criterio de que para puntualizar los resultados era indispensable tener en cuenta los argumentos de los ceros. A esta conclusión llegó Borel por la consideración de las funciones

$$\operatorname{sen} \pi z \quad \text{y} \quad \frac{1}{\Gamma(z)},$$

cuyos ceros tienen los mismos módulos 1, 2, 3, ...; pero cuyos módulos máximos son proporcionales, respectivamente, a e^r y a r^r.

«On voit donc, dice Borel, que les considerations développées jusqu'ici ne permettent pas d'atteindre une précision assez grande pour distinguer entre elles la croissance de ces deux fonctions... On pourrait tenir compte des arguments des zéros, dont il n'a pas été question jusqu'ici. On devrait, par exemple, expliquer la différence que nous venons de signaler entre $\frac{1}{\Gamma(z)}$ et sin z par le fait que les zéros de la première de ces fonctions ont tous même argument, tandis que pour la seconde les arguments ont deux valeurs qui diffèrent de π.»

Afortunadamente, las funciones retraídas por Borel entran en el caso de excepción, y Boutroux consigue probar que en general hay derecho a prescindir de los argumentos de los ceros.

Para llegar a este importante resultado, Boutroux tiene necesidad de evaluar unas integrales definidas, cuyo cálculo resumiremos a continuación.

Imaginemos un producto canónico $G(z)$ de género p y representemos por r_i ($i = 1, 2, 3, \ldots$) los módulos de sus ceros, ordenados en sentido creciente. Dados los r_i, es siempre posible formar una función $\omega(x)$ tal que para $x = i$ tome el valor r_i. La generación de tal función se consigue con una fórmula de interpolación cualquiera; pero en nada se merma la generalidad suponiendo que dicha función es holomorfa, real, positiva y creciente cuando x varía de 0 a ∞.

Esto sentado, elijamos dos números positivos m y n ($m < n$) y $\lambda > 0$ y busquemos los límites superiores de las sumas:

$$\sum_{m+1}^{n} [\omega(i)]^{-\lambda} \quad \text{y} \quad \sum_{n+1}^{\infty} [\omega(i)]^{-\lambda}.$$

En lugar de estas sumas podemos estudiar las integrales

$$\int_m^n [\omega(x)]^{-\lambda} dx \quad \text{y} \quad \int_n^\infty [\omega(x)]^{-\lambda} dx.$$

Para obtener un límite superior de estas integrales se sustituye $\omega(x)$ por $\psi(x)$ que sea menor que $\omega(x)$, pero elegida de tal suerte que las integrales

$$I = \int_m^n [\psi(x)]^{-\lambda} dx, \quad I_1 = \int_n^\infty [\psi(x)]^{-\lambda} dx,$$

sean calculables, admitiendo un límite para la segunda. Para que esta afirmación sea admisible hay que ver qué hipótesis es preciso sentar para $\psi(x)$.

Lo más sencillo es tomar para $\psi(x)$ una potencia de x. Sabiendo que dado el orden real ρ, se tiene

$$r_i > i^{\frac{1}{\rho+\alpha}},$$

podríase admitir

$$\psi(x) = x^{\frac{1}{\rho+\alpha}}$$

Esta elección nos llevaría al metodo seguido por Borel. Pero es posible asignar a r_i un límite inferior más preciso, tomando, por ejemplo,

$$r_i > i^{\frac{1}{\rho+\sigma}} (\log i)^{\frac{1}{\sigma}} \quad (\sigma \text{ finita}).$$

Las hipótesis que impone Boutroux y que hacen posible la limitación de I e I_1 son:

Hagamos variar x de m a n y supongamos que existen dos números positivos μ y ν, tales que las funciones

$$\frac{x^\mu}{\psi} \quad \text{y} \quad \frac{\psi}{x^\nu}$$

sean crecientes, o cuando menos no decrezcan. Cabe entonces distinguir tres casos:

Primer caso. μ es inferior a $\frac{1}{\lambda}$.

Expresemos que las derivadas logarítmicas de las funciones

$$\frac{x^{\lambda\mu}}{\psi^\lambda}, \quad \frac{\psi^\lambda}{x^{\lambda\nu}}$$

son positivas:

$$\frac{\lambda\nu}{x} \leqq \frac{-\dfrac{d\psi^{-\lambda}}{dx}}{\psi^{-\lambda}} \leqq \frac{\lambda\mu}{x},$$

de donde se deduce

$$(1-\lambda\mu)\psi^{-\lambda} \leqq \psi^{-\lambda} + x\frac{d\psi^{-\lambda}}{dx} \leqq (1-\lambda\nu)\psi^{-\lambda},$$

siendo $1-\lambda\mu$, $1-\lambda\nu$ positivos.

Integrando obtendremos

$$\frac{1}{1-\lambda\nu}[x\psi^{-\lambda}]_m^n \leqq \int_m^n \psi^{-\lambda}dx < \frac{1}{1-\lambda\mu}[x\psi^{-\lambda}]_m^n.$$

Podemos, pues, escribir,

$$\int_m^n \psi^{-\lambda}dx = cn[\psi(n)]^{-\lambda},$$

siendo

$$c < \frac{1}{1-\lambda\mu}.$$

Segundo caso. ν es superior a $\frac{1}{\lambda}$.

Haciendo lo mismo que antes se obtiene

$$(\lambda\nu-1)\psi^{-\lambda} \leqq -\frac{d}{dx}(x\psi^{-\lambda}) \quad (\lambda\nu-1>0).$$

Después de la integración se tendrá

$$\int_m^n \psi^{-\lambda}dx = cm[\psi(m)]^{-\lambda} \quad (c \text{ finito}).$$

Si las condiciones a que se sujeta $\psi(x)$ se cumplen para $x > m$, se tendrá

$$\int_m^\infty \psi^{-\lambda}dx = c_1m[\psi(m)]^{-\lambda} \quad (c_1 \text{ finito}),$$

o sea

$$\int_n^\infty \psi^{-\lambda}dx = \mathrm{I}_1 = c_1n[\psi(n)]^{-\lambda}.$$

Tercer caso. No hay número $\mu < \frac{1}{\lambda}$ ni número $\nu > \frac{1}{\lambda}$.

Se necesita entonces una condición suplementaria. Se supone la existencia de dos números μ_1, ν_1 tales que las funciones

$$\frac{x(\log x)^{\mu_1}}{\psi^\lambda}, \qquad \frac{\psi^\lambda}{x(\log x)^{\nu_1}},$$

sean crecientes, o al menos no decrezcan. Tomando la derivada logarítmica

$$\frac{1}{x}+\frac{\nu_1}{x\log x}\leqq-\frac{\dfrac{d\psi^{-\lambda}}{dx}}{\psi^{-\lambda}}\leqq\frac{1}{x}+\frac{\mu_1}{x\log x}.$$

Supongamos que $\mu_1 < 1$. Entonces

$$(1-\mu_1)\psi^{-\lambda}\leqq\frac{d}{dx}(\psi^{-\lambda}x\log x),$$

y para n muy grande

$$\int_m^n\psi^{-\lambda}dx = cn\log n[\psi(n)]^{-\lambda}\quad (c \text{ finito}).$$

Si $\nu_1 < 1$ se tendrá

$$(\nu_1-1)\psi^{-\lambda}\leqq-\frac{d}{dx}(\psi^{-\lambda}x\log x),$$

lo cual permite poner

$$\int_m^n\psi^{-\lambda}dx = cm\log m[\psi(m)]^{-\lambda}\quad (c \text{ finito}).$$

Si $\mu_1 > 1$, $\nu_1 < 1$, nada puede decirse acerca del valor de las integrales precedentes, a no ser que se haga una hipótesis más precisa sobre el crecimiento de $\psi(x)$.

Aceptando la notación

$$\log_2 x = \log\log x,\quad \log_3 x = \log\log_2 x,$$

y representando μ_k un número cualquiera inferior a la unidad y ν_k un número cualquiera superior a la unidad, suponemos que una de las dos razones

$$\frac{x\log x\ldots(\log_k x)^{\mu_k}}{\psi^{\lambda}},\quad \frac{\psi^{\lambda}}{x\log x\ldots(\log_k x)^{\nu_k}},$$

es creciente o, a lo menos, no decreciente, a partir de un cierto valor de k.

En el primer caso la integral

$$\int_m^n\psi^{-\lambda}dx$$

es divergente y tiene un valor de la forma

$$I = c\psi^{-\lambda}n\log n\log_2 n\ldots\log_k n\quad (c>0 \text{ finito}).$$

En el segundo caso, la misma integral es convergente y tiene un valor de la forma

$$c\psi^{-\lambda}m\log m\ldots\log_k m\quad (c>0 \text{ finito}).$$

Haciendo crecer n hasta ∞ y cambiando m por n se obtiene

$$I_1 = c_1 \psi^{-\lambda} n \log n \ldots (\log_k n) \quad (c_1 > 0 \text{ finito}).$$

Hemos obtenido, pues, un límite superior de las integrales I e I_1 gracias a las hipótesis sentadas acerca de $\psi(x)$.

¿Cómo se formará la función ψ, dado un producto canónico cuyos ceros son conocidos? El caso más favorable es aquel en que la función $\omega(x)$, que antes definimos, cumple las condiciones impuestas a $\psi(x)$.

Si el producto canónico es de orden ρ y de género p (se supone $p \neq 0$) se llega a los resultados siguientes:

Cuando el orden ρ no es entero, existe un número $\mu < \frac{1}{p}$ y un número ν tales que las razones

$$\frac{x^{\mu}}{\omega(x)}, \quad \frac{\omega(x)}{x^{\nu}},$$

sean crecientes a partir de un cierto valor de x.

Cuando $\rho = p$, además del número ν definido antes, existe un número $\sigma < \frac{1}{p}$ tal que la razón

$$\frac{x^{\frac{1}{p}} (\log x)^{\sigma}}{\omega}$$

sea creciente a partir de un cierto valor de x. Si no existe el número σ, existen cuando menos un entero finito k y un número $\sigma < \frac{1}{p}$ tales que la razón

$$\frac{x^{\frac{1}{p}} (\log x)^{\frac{1}{p}} \ldots (\log_k x)^{\sigma}}{\omega}$$

sea creciente a partir de un cierto valor de x.

Cuando $\rho = p + 1$ existen un número finito k y un número $\sigma > \frac{1}{p+1}$ tales que la razón

$$\frac{\omega}{x^{\frac{1}{p+1}} (\log x)^{\frac{1}{p+1}} \ldots (\log_k x)^{\sigma}}$$

sea creciente a partir de un cierto valor de x.

En cada uno de estos casos se aplicará la relación correspondiente anteriormente obtenida para el valor respectivo de λ.

Establecidos estos cálculos preliminares, se dedica Boutroux al estudio

del crecimiento de una función entera, buscando el límite superior de su módulo en una circunferencia con centro en el origen.

Consideremos una función de Hadamard

$$F(z) = e^{H(z)}\, G(z),$$

de género p. Entonces $H(z)$ será un polinomio de grado, a lo más, igual a p y el factor $e^{H(z)}$ carece de interés particular. Por esto el estudio se ciñe al producto canónico

$$\Pi\left(1-\frac{z}{a_i}\right)e^{\frac{z}{a_i}+\dots+\frac{z^p}{pa_i^p}}.$$

Comenzamos por el caso en que el orden ρ *no es entero*. Siendo $r_i = |a_i|$ formemos una función $\psi(x)$ que satisfaga a las condiciones que no ha mucho hemos establecido. Se tendrá

$$r_i \geqq \psi(i).$$

Tomando como pauta el método de Borel, que antes nos ha ocupado, se supone que n está definido por la condición

$$r = \eta\psi(n) \quad (\eta \text{ const. positiva}),$$

admitiendo además que r es bastante grande para que se tenga $n > m$.

Se ha demostrado que existe un número $b > 0$ tal que el factor de orden i de $G(z)$ es en módulo inferior a

$$e^{b\left(\frac{r}{r_i}\right)^{p+1}}.$$

De consiguiente, el módulo del producto de los factores de orden superior a n es inferior a

$$e^{br^{p+1}\sum\limits_{n+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^{p+1}}}.$$

Por otra parte,

$$\prod_1^n\left(1-\frac{z}{a_i}\right) < e^{r\sum\limits_1^n\frac{1}{r_i}}.$$

Se tendrá, en vista de ello,

$$\log|G(z)| < 2r\sum_1^n\frac{1}{r_i}+\dots+\frac{r^p}{p}\sum_1^n\frac{1}{r_i^p}+br^{p+1}\sum_{n+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^{p+1}}.$$

Y como que la función ψ es creciente, podemos suponer que m es tal que $\psi(m) > 1$, y entonces se tendrá

$$\log|G(z)| < gr^p + 2r\int_m^n\frac{dx}{\psi}+\dots+\frac{r^p}{p}\int_m^n\frac{dx}{\psi^p}+br^{p+1}\int_n^{\infty}\frac{dx}{\psi^{p+1}},$$

siendo g una constante positiva.

Interviene ahora la hipótesis de que ρ no es entero; entonces podemos elegir $\psi(x)$ para encontrarnos en el primer caso:

$$r^{\lambda}\int_{m}^{n}\frac{dx}{\psi^{\lambda}}=c_{\lambda}\eta^{\lambda}n.$$

siendo c_{λ} una constante finita. Además

$$r^{p+1}\int_{n}^{\infty}\frac{dx}{\psi^{p+1}}=c_{p+1}\eta^{p+1}n \quad (c_{p+1}\text{ finita}).$$

Resulta como consecuencia

$$\log|G(z)|<gr^{p}+g_{1}n \quad (g_{1}\text{ finita}),$$

o sea

$$|G(z)|<e^{hn},$$

siendo h un número finito, puesto que por ser $p<\rho$

$$\frac{n}{r^{p}}\to\infty.$$

Para ver hasta qué punto llega la precisión dada por la precedente desigualdad se busca un límite inferior del módulo máximo $M(r)$.

Este límite puede obtenerse por el procedimiento Hadamard-Schou, pero Boutroux lo obtiene en la siguiente forma:

Sea n' el número de ceros cuyo módulo es inferior a $\eta r\left(\eta<\frac{1}{2}\right)$ y hagamos

$$G(z)=G_{1}(z)\prod_{1}^{n'}\left(1-\frac{z}{a_{i}}\right).$$

Cuando $i<n'$ la parte real de $\log\frac{z-a_{i}}{a_{i}}$ tiene un valor finito superior a $\log\frac{1-\eta}{\eta}$; de ahí que

$$\prod_{1}^{n'}\left(1-\frac{z}{a_{i}}\right)>e^{hn'} \quad (h>0\text{ finito}).$$

Consideremos por otra parte la integral

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{c}\frac{G_{1}(z)}{z}dz$$

a lo largo de la circunferencia de radio r que tiene centro en el origen, cuyo valor es igual a la unidad. Luego el módulo $|G_{1}(z)|$ es superior a la unidad en una infinidad de arcos de esta circunferencia; en estos arcos se tendrá

$$|G(z)|>e^{hn'}.$$

En esta desigualdad se puede dar a h el valor $\log\left(\frac{1}{\eta} - 1\right)$ y si tomamos $\eta = \frac{1}{1+e}$ se podrá escribir

$$|G(z)| > e^{n'}.$$

Nos toca ahora comparar los resultados obtenidos. Como que ρ no es entero, se puede elegir la función ψ de modo que coincida con la ω para una infinidad de valores de x. Luego, para una infinidad de valores de r el número n queda determinado por la igualdad $r = \eta r_n$, donde η puede suponerse inferior a $\frac{1}{2}$; para estos valores se tiene $n = n'$.

Este es el caso corriente en las aplicaciones.

Podemos, en consecuencia, enunciar, para este caso, la proposición siguiente:

«Si se designa por n el número de ceros cuyo módulo es inferior a $\eta r \left(\eta < \frac{1}{2}\right)$ se podrá, a partir de un cierto valor de r, poner

$$M(r) = e^{hn},$$

siendo h un número positivo finito. Esta igualdad expresa en resumen todas las propiedades del módulo máximo.»

En el caso de una función a crecimiento regular, el teorema puede enunciarse del siguiente modo:

«Si se tiene a partir de un cierto valor de i

$$r_i = hi^{\frac{1}{\rho}} \quad (h \text{ positivo finito}),$$

se tendrá a partir de un cierto valor de r

$$M(r) = e^{h' r^{\rho}} \quad (h' \text{ positivo finito}).»$$

La recíproca de esta proposición ya fué en parte establecida por Borel cuando demostró que la doble desigualdad

$$e^{r^{\rho-\varepsilon}} < M(r) < e^{r^{\rho+\varepsilon}}$$

lleva como consecuencia, a partir de un cierto valor de i,

$$i^{\frac{1}{\rho}-\varepsilon} < r_i < i^{\frac{1}{\rho}+\varepsilon}.$$

Boutroux ha completado este resultado valiéndose de la desigualdad fundamental antes establecida.

Designando por n la función inversa de $\psi(x)$, demuestra que la igualdad

$$M(r) = e^{hn} \quad (h \text{ positivo finito}).$$

supuesta satisfecha a partir de un cierto valor de r, lleva como consecuencia a partir de un cierto valor de i

$$r_i = h'\psi(i) \quad (h' \text{ positivo finito}).$$

Desde luego sabemos ya que esta igualdad se cumple para valores de i indefinidamente crecientes y, además, a partir de un cierto valor de i, se tiene

$$r_i > h'\psi(i).$$

Se trata de sustituir esta desigualdad por una igualdad.

Supongamos, para fijar las ideas, que $\psi(x)$ es de la forma

$$\psi(x) = x^{\frac{1}{\rho}}.$$

Si el teorema fuera inexacto, sería preciso admitir que, dado K arbitrariamente grande, se tuviera al crecer i indefinidamente, para valores n_1 de i:

$$r_{n_1} = K\psi(n_1).$$

Un teorema demostrado más arriba, nos llevará a una flagrante contradicción.

En efecto: pongamos

$$r = K_1\psi(n_1) = \psi(n),$$

lo cual, cuando n_1 es de magnitud suficiente, nos da

$$n_1 < (1 + \alpha)K_1^{-\rho}n,$$

siendo α un número positivo que tiende a cero con $\frac{1}{n_1}$. Fijemos otro número n_2 por la condición

$$\psi(n_2) = K\psi(n_1),$$

de donde resulta

$$n_2 < (1 + \alpha_1)K\, n_1,$$

siendo α_1 un número de naturaleza idéntica a α. Acudamos a la desigualdad que antes demostramos, poniendo n_1 en lugar de n,

$$\log |G(z)| < 2r\sum_1^{n_1}\frac{1}{r_i} + \ldots + \frac{r^p}{p}\sum_1^{n_1}\frac{1}{r_i^p} + br^{p_1+1}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^{p+1}}.$$

Cuando $i < n_1$ se verifica $r_i > h'\psi(i)$; luego si $\lambda < p$ se tiene

$$r^\lambda\sum_1^{n_1}\frac{1}{r_i^\lambda} < c_\lambda r^\lambda\frac{n_1}{[\psi(n_1)]^\lambda} = c_\lambda K_1^\lambda n_1 \quad (c_\lambda \text{ const. finita}).$$

Además

$$r^{p+1}\sum_{n_1+1}^{n_2}\frac{1}{r_i^{p+1}} < n_2\frac{r^{p+1}}{r_{n_1}^{p+1}} < (1 + \alpha_1)K_1^{p+1}K^{\rho-p-1}n_1.$$

Para $i > n_2$ volveremos a utilizar la desigualdad $r_i > h'\psi(i)$ para obtener

$$r^{p+1} \sum_{n_2+1}^{\infty} \frac{1}{r_i^{p+1}} < c_{p+1} r^{p+1} \frac{n_2}{[\psi(n_2)]^{p+1}} < c_{p+1}(1+\alpha_1) K_1^{p+1} K^{\rho-p-1} n_1.$$

Haciendo entonces

$$K_1 = K^{1-\beta} \quad (0 < \beta < 1),$$

se tendrá

$$K_1^{\lambda} n_1 < K^{(1-\beta)(\lambda-\rho)}(1+\alpha) n,$$

$$K_1^{p+1} K^{\rho-p-1} n_1 < K^{-\beta(p+1-\rho)}(1+\alpha) n.$$

Llevando todos estos valores a la desigualdad que limita $|G(z)|$ resulta finalmente

$$M(r) < e^{K^{-c_n}} \quad (c > 0 \text{ finito}),$$

y siendo K arbitrariamente grande, salta a la vista la incompatibilidad con lo supuesto. Queda, pues, por reducción al absurdo, demostrado el teorema.

Referido a una función de crecimiento regular, el teorema se enuncia así:

«La condición necesaria y suficiente para que el módulo máximo $M(r)$ sea, para cualquier valor de r, igual a la exponencial $e^{hr^{\rho}}$, en donde h es un número finito, es que la razón $\frac{r^{\rho_n}}{n}$ sea finita, cualquiera que sea n.»

Los anteriores resultados conducen a la conclusión de que el orden de magnitud del módulo máximo de una función de Hadamard queda determinado por el número de ceros contenidos en el círculo de radio r que tiene por centro el origen.

Supongamos ahora que el orden ρ de $G(z)$ sea entero e igual a p.

Con ello no hay que introducir modificación alguna en la demostración de la desigualdad

$$M(r) > e^{hn'};$$

pero, en cambio, al buscar un límite superior de $M(r)$, la cosa cambia de aspecto. Haciendo $\rho = p$ en la desigualdad

$$\log |G(z)| < gr^p + 2r\int_m^n \frac{dx}{\psi} + \ldots + \frac{r^p}{p}\int_m^n \frac{dx}{\psi^p} + br^{p+1}\int_n^{\infty} \frac{dx}{\psi^{p+1}},$$

se ve que todas las integrales del segundo miembro tendrán el mismo límite que en el caso general, a excepción de la integral

$$\int_m^n \frac{dx}{[\psi(x)]^p}.$$

Podremos escribir

$$G(z)| < e^{hn+\frac{r^p}{p}\sum_1^n \frac{1}{r_i^p}} \quad (h \text{ finito}),$$

y habrá que buscar un límite superior de la suma

$$\sum_1^n \frac{1}{r_i^p}.$$

Para ello hay necesidad de introducir una hipótesis suplementaria acerca de $\psi(x)$. Supondremos que la elección de $\psi(x)$ es tal que permite la existencia de un número $\rho_1 > p$ tal que, a partir de un cierto valor de x, hace creciente la razón

$$\frac{x^{\frac{1}{p}}(\log x)^{\frac{1}{\rho_1}}}{\omega}.$$

Podremos entonces aplicar los resultados del tercer caso, obteniendo

$$r^p \int_m^n \frac{dx}{\psi^p} < cn \log n \quad (c > 0 \text{ finito}).$$

De ello resulta

$$G(z)| < e^{hr^p + h_1 n \log n} \quad (h \text{ y } h_1 \text{ positivos finitos}).$$

Si ρ, en lugar de ser igual a p, fuera igual a $p + 1$, se obtendrían resultados análogos. La integral

$$\int_n^\infty \frac{dx}{\psi^{p+1}}$$

daría un límite excesivamente elevado. Habrá que elegir la función ψ de modo que exista un número $\rho_1 < p + 1$ tal que la razón

$$\frac{\omega}{x^{\frac{1}{p+1}}(\log x)^{\frac{1}{\rho_1}}}$$

sea creciente a partir de un cierto valor de x.

Pero en estos casos la identidad entre los números n y n' sólo puede afirmarse en condiciones muy restringidas. El resultado obtenido es de mucha menor precisión que en el caso de suponer ρ no entero.

Tal vez cabría sospechar que, si no coinciden el límite superior y el límite inferior del módulo máximo $M(r)$, es porque estos límites son erróneos.

Por fortuna, esta sospecha es infundada, puesto que existen funciones de Hadamard cuyo módulo máximo se aproxima ora a uno, ora a otro de los límites señalados. Así ocurre en las funciones consideradas por Borel. El

módulo máximo de $\frac{1}{\Gamma(z)}$ es comparable a $e^{hn \log n}$; en cambio, el de sen $\frac{\pi z}{2}$ crece como e^{hn}, y en estas funciones el orden es igual al género ($p = \rho = 1$).

¿Será preciso tener en cuenta los argumentos de los ceros? Hasta aquí la influencia de estos argumentos sólo nos indica la conveniencia de elegir uno de los dos límites e^{hn} y $e^{hr^p + h_1 n \log n}$, pero no puede darnos datos suficientes para fijar con precisión el crecimiento de la función.

Queremos, en cambio, hacer ver cómo el crecimiento de la función caracteriza el género de la misma.

Para ello, siguiendo a Boutroux, hemos de aportar mayor precisión al segundo teorema de Hadamard. Sabemos que existen una infinidad de círculos con centro en el origen y radios indefinidamente crecientes, sobre cuyas circunferencias el módulo mínimo de la función es comparable a una exponencial de la forma

$$e^{-r^{\rho+\varepsilon}}.$$

Volvamos a la función $\psi(x)$ para definir el número n por la igualdad

$$\eta r = \psi(n),$$

siendo η un número finito superior a 2. Sabido es que existe un número positivo y finito b, tal que para $i > n$ se cumple

$$\left|\left(1 - \frac{z}{a_i}\right) e^{\frac{z}{a_i} + \dots + \frac{z^p}{p a_i^p}}\right| > e^{-b\left(\frac{r}{r_i}\right)^{p+1}},$$

de lo cual puede inferirse

$$\left| e^{z\sum_1^n \frac{1}{a_i} + \dots + \frac{z^p}{p}\sum_1^n \frac{1}{a_i^p}} \prod_{n+1}^{\infty} \left(1 - \frac{z}{a_i}\right) e^{\frac{z}{a_i} + \dots + \frac{z^p}{p a_i^p}}\right| > e^{-gr^p - r\int_m^n \frac{dx}{\psi} - \dots - br^{p+1}\int_n^\infty \frac{dx}{p+1}},$$

siendo m un número entero.

Si ρ no es entero, el segundo miembro será superior a

$$e^{-hn} \quad (h \text{ finito}).$$

Si ρ es entero, se elegirá ψ de un modo conveniente, y el segundo miembro será superior a

$$e^{-hr^p - h_1 n \log n} \quad (h \text{ y } h_1 \text{ const. positivas}).$$

Habrá que hallar ahora un límite inferior de

$$\prod_1^n \left(1 - \frac{z}{a_i}\right).$$

Tendremos

$$\left|\prod_1^n\left(1-\frac{z}{a_i}\right)\right| > \prod_1^n\left(1-\frac{r}{r_i}\right).$$

Tomemos en consideración los factores relativos a los ceros que cumplen una de las dos desigualdades

$$\frac{r}{r_i} > 1+\alpha, \qquad \frac{r}{r_i} < 1-\alpha \quad (\alpha > 0).$$

El producto de tales factores es superior a

$$e^{n\log\alpha}.$$

El producto de los factores restantes es de la forma

$$\prod_m^{n'}\left(1-\frac{r}{r_i}\right) \quad (r_m < r < r_n).$$

Para el estudio de este producto sigue Boutroux un camino algo tortuoso. Considera una semirrecta que parte del origen, y sobre ella un segmento igual a ηr, marcando sobre este segmento los puntos $r_1, r_2, r_3, \ldots r_n$. Dividamos este segmento en otros pequeños segmentos iguales y en número superior a $4n'$, segmentos que representamos por

$$s_1, s_2, s_3, \ldots, s_{4n'}, \ldots$$

Sea s_i un segmento que contiene q puntos r_i; señalo s_i y los q segmentos que siguen a s_i hacia la derecha, y los q que le preceden hacia la izquierda; si uno de los segmentos señalados contiene a su vez q' puntos r_i, señalaré los q' segmentos que siguen a s_{i+q} y los q' que preceden a s_{i-q}, *et sic de cœteris*.

Terminada la operación, el número de segmentos señalados es, a lo sumo, $3n'$; existirán, por tanto, a lo menos, n' segmentos no señalados. Existirán puntos r' que satisfarán a las condiciones

$$\left.\begin{array}{ll}\text{Para } i<m, & \dfrac{r'}{r_i} > 1+\alpha \\ \text{Para } i>n', & \dfrac{r'}{r_i} < 1-\alpha'\end{array}\right\} \quad (\alpha \text{ y } \alpha' \text{ positivos finitos}).$$

Si r_k es el primer cero situado a la izquierda de r', tendremos

$$r_{k+1}-r' > \eta r\frac{1}{4n'}, \ldots, r_{k+i}-r' > \eta r\frac{i}{4n'}, \ldots$$

$$r'-r_k > \eta r\frac{1}{4n'}, \ldots, r'-r_{k-i+1} > \eta r\frac{i}{4n'}, \ldots$$

Teniendo presentes las precedentes consideraciones, vamos a obtener un límite inferior del producto estudiado. Pongamos

$$n' = k + \nu.$$

Se verifica

$$\prod_1^{\nu}\left(\frac{r_{k+i} - r'}{r'}\right) > e^{-g\nu - \nu \log n' + \sum_1^{\nu-1} \log i} \quad (g > 0 \text{ finito}),$$

o bien

$$\prod_1^{\nu}\left(\frac{r_{k+i} - r'}{r'}\right) > e^{-g\nu - \nu \log n' + \int_1^{\nu} \log x dx} > e^{-g_1\nu - \nu(\log n' - \log \nu)}.$$

Puesto que $\nu < n'$

$$\nu \log \frac{n'}{\nu} < n',$$

y por consiguiente,

$$\prod_1^{\nu}\left(\frac{r_{k+i} - r'}{r'}\right) > e^{-hn'}.$$

Además,

$$\prod_m^{k}\left(1 - \frac{r'}{r_i}\right) > e^{-gk - k \log n' + \int_1^{k} \log x dx} > e^{-h_1 n'}.$$

Llegamos al siguiente resultado:

$$\prod_1^{n'}\left(1 - \frac{r'}{r_i}\right) > e^{-hn'}.$$

Podemos enunciarlo en la forma que sigue a continuación:

«Si el orden ρ no es entero, se tiene sobre una infinidad de círculos C de radios indefinidamente crecientes

$$|G(z)| > e^{-hn} \quad (h \text{ finito})»,$$

dando así toda generalidad al teorema de Hadamard.

En posesión de este resultado, logra Boutroux completar adecuadamente el criterio de crecimiento de las funciones de Hadamard de orden entero.

Siendo p el género de la función, la serie

$$\Sigma \frac{1}{r_i^p}$$

es divergente, y de ello resulta que el número n' de ceros de módulo inferior a r será, en general, superior a cr^p (c const. finita). De ahí que el módulo máximo cumpla la condición

$$M(r) > e^{hr^p} \quad (h \text{ positivo finito}).$$

Esta propiedad es característica para las funciones de Hadamard de género p y de género superior a p, puesto que tal propiedad no puede poseerla una función de género $p-1$.

Consideremos una función de género p; podemos darle la forma

$$F(z) = e^{Az^p + H(z)} G(z),$$

siendo $G(z)$ un producto de factores primarios y $H(z)$ un polinomio de grado $p-1$. Pondremos

$$F(z) = e^{H(z) + Az^p + z^p \sum_1^n \frac{1}{pa_i^p}} G_1(z).$$

Designemos

$$\sum_1^n \frac{1}{pa_i^p}$$

por la letra B. En general el número A + B será superior en módulo al número positivo h, para valores de n indefinidamente crecientes. Sea $r = |z|$ para uno de estos valores de n. En el interior de la corona limitada por los círculos de radio r y ηr (siendo $\eta > 0$ finito) y centro en el origen, se tendrá

$$\left| e^{Az^p + \frac{z^p}{p} \sum_1^n \frac{1}{a_i^p}} \right| > e^{hr^p}.$$

Aplicando el teorema de Hadamard generalizado, se verificará en una infinidad de círculos interiores a la corona

$$|G_1(z) e^{H(z)}| > e^{-h_1 n} \quad (h_1 > 0 \text{ finito}).$$

Si el orden es entero y $\rho = p$, es posible que se tenga

$$n < \varepsilon r^p \quad (\varepsilon \text{ tan pequeño como nos plazca}).$$

Suponiendo que esto ocurre, en algunos puntos de los círculos considerados cumpliráse

$$|F(z)| > e^{hr^p}.$$

Esta es, en definitiva, una propiedad característica de las funciones de Hadamard, de género p.

El razonamiento anterior cae en defecto cuando la suma

$$A + \sum_1^n \frac{1}{pa_i^p} = A + B$$

es infinitamente pequeña. Y esto puede ocurrir, puesto que nada impide que la serie

$$\sum_1^\infty \frac{1}{a_i^p}$$

sea semiconvergente y tenga por suma — A, y en tal caso puede verificarse a partir de un cierto valor de n

$$A + \sum_{1}^{n} \frac{1}{pa_i^p} < \varepsilon,$$

por pequeño que sea ε. Y como que se cumple la desigualdad fundamental

$$|G_1(z)e^{H(z)}| < e^{hn}$$

y hemos supuesto $n < \varepsilon r^p$, tendremos

$$|F(z)| < e^{\varepsilon r^p},$$

siendo ε un número tan pequeño cuanto pueda imaginarse. Resulta entonces que el módulo máximo pierde todos los caracteres que distinguían esta función de género p de las funciones de género inferior.

La función $F(z)$ puede crecer menos rápidamente que algunas funciones de género $p - 1$. Tenemos, pues, un caso excepcional que presenta dificultades especiales, y la resolución de éstas permitió a Boutroux dilucidar las presunciones indecisas de Hadamard.

Sea $f_1(z)$ una función de género p a la cual añadimos una función $f_2(z)$ de género inferior a p. Si $f_1(z)$ no presenta las anomalías que antes indicamos, tendremos en una infinidad de círculos

$$|f_1(z)| > e^{hr^p}, \quad |f_2(z)| < e^{\varepsilon r^p},$$

representando h un número finito y ε un número arbitrariamente pequeño. Se tendrá entonces

$$|f_1(z) + f_2(z)| > e^{hr^p},$$

lo cual demuestra que la suma $f_1(z) + f_2(z)$ es de género p. Se puede afirmar que es imposible que $f_1(z)$ sea *la suma de dos funciones de género inferior a* p.

Pero si $f_1(z)$ se encuentra en el caso a que antes hemos aludido, ocurrirá que

$$|f_1(z) + f_2(z)| < e^{\varepsilon r^p} \quad (\varepsilon \text{ arbitr. pequeño}),$$

lo cual no nos autoriza a afirmar que $f_1 + f_2$ sea de género p.

Y llegamos al punto culminante del trabajo de Boutroux. Vamos a demostrar con un ejemplo que *la suma de dos funciones de género* p *puede ser de género* p + 1.

Sea $f_1(z)$ un producto canónico de género cero que tenga todos sus ceros a_i reales y positivos. Es claro que $|f_1(z)|$ toma el mismo valor cuando se dan a z dos valores imaginarios conjugados. Estudiaremos, pues, lo que pasa a $f_1(z)$ cuando z está por encima del eje real. Suponemos que,

a partir de un cierto valor de i, satisface a_i a la doble desigualdad

$$i(\log i)^{1+\alpha-\gamma} < a_i \leqq i(\log i)^{1+\alpha},$$

siendo $0 < \alpha < 1$ y γ arbitrariamente pequeño. Tomaremos, por ejemplo,

$$4\gamma < 1 - \alpha.$$

Supongamos que la parte real de z sea negativa y llamémosla $-\zeta$. Fijemos n por la condición

$$n(\log n)^{1+\alpha} = \eta r \quad (\eta > 2).$$

Siendo $\zeta > 0$ se tiene

$$\left|\prod_1^n\left(1-\frac{z}{a_i}\right)\right| > 1 \quad \text{y} \quad \left|\prod_{n+1}^{\infty}\left(1-\frac{z}{a_i}\right)\right| > e^{2\zeta\sum_{n+1}^{\infty}\frac{1}{a_i}},$$

por ser

$$|z - a_i| \geqq \zeta + a_i.$$

Observemos que

$$\sum_{n+1}^{\infty}\frac{1}{a_i} > \int_n^{\infty}\frac{dx}{x(\log x)^{1+\alpha}} = \frac{n\log n}{n\alpha(\log n)^{1+\alpha}}.$$

Haciendo

$$z = re^{\theta\sqrt{-1}},$$

se tiene

$$\zeta = -r\cos\theta;$$

por consiguiente,

$$\zeta\sum_{n+1}^{\infty}\frac{1}{a_i} > k_1 n\log n|\cos\theta| \quad (k_1 \text{ finito}),$$

$$|f_1(z)| > e^{hn\log n|\cos\theta|} \quad (h_1 > 0 \text{ finito}).$$

Imaginemos un número $\beta > \gamma$ arbitrariamente pequeño. Mientras se cumpla

$$-\cos\theta > \frac{1}{(\log r)^{1-\beta}},$$

se verificará

$$|f_1(z)| > e^{hn(\log n)^{\beta}} > e^{h_1 r(\log r)^{-1-\alpha+\beta}}.$$

Si la parte real $-\zeta$ es positiva, demostraremos que en tanto

$$\cos\theta > \frac{1}{(\log r)^{1-\beta}},$$

tendremos

$$|f_1(z)| < e^{-h'n(\log n)^{\beta}} < e^{-h'_1 r(\log r)^{-1-\alpha+\beta}}. \qquad [11]$$

Para ello no hay más que fijarse en que el orden de la función de z^2, $f_1(z)\,f_1(-z)$ no es entero. Podremos aplicarle un teorema conocido y poner

$$|f_1(z)f_1(-z)| < e^{h_2 r(\log r)^{-1-\alpha+\gamma}}.$$

Pero esta desigualdad, siendo $\gamma < \beta$, es incompatible con la obtenida antes, a no ser que en el punto $-z$ se cumpla la desigualdad (11).

Imaginemos, por otra parte, un producto canónico $f_2(z)$ que tenga todos sus ceros b_i reales y negativos, suponiendo que

$$i(\log i)^{1+\alpha'-\gamma'} < -b_i \leqq i(\log i)^{1+\alpha'},$$

siendo α' un número positivo cualquiera y $\gamma' < \beta$ un número arbitrariamente pequeño.

Siguiendo paso a paso lo dicho antes, se demuestran las relaciones

$$\left.\begin{array}{l} |f_2(z)| < e^{-gr(\log r)^{1-\alpha'+\beta}} \\ |f_2(z)| > e^{gr(\log r)^{-\alpha'}} \ |\cos\theta| \end{array}\right\} \quad (g > 0 \text{ finito}),$$

y de esta última se desprende

$$|f_2(z)| > e^{gr(\log r)^{-1-\alpha'+\beta}} \quad (g > 0 \text{ finito}).$$

Consideremos la suma

$$F(z) = f_1(z) + f_2(z);$$

$F(z)$ no puede anularse más que en el interior de un ángulo cuya bisectriz es el eje imaginario y cuya mitad tiene un seno inferior a

$$\frac{1}{(\log r)^{1-\beta}}.$$

Además, los ceros tienen dos a dos valores imaginarios conjugados. Sean estos ceros c_1, c_2, ...

Se trata de demostrar que $F(z)$ es de género uno. Escribamos

$$c_i = \gamma_i + \sqrt{-1}\,\delta_i.$$

Si $F(z)$ fuera el género cero, tendríamos

$$F(z) = \Pi\left(1 - z\frac{2\gamma_i}{\gamma_i^2 + \delta_i^2} + \frac{z^2}{\gamma_i^2 + \delta_i^2}\right).$$

Siendo α el menor de los dos números α y α', el módulo máximo de $F(z)$ se obtendrá haciendo $z = -r$, con lo cual $\cos\theta = 1$, y tendremos

$$F(-r) > e^{hr(\log r)^{-\alpha}} \quad (h > 0 \text{ finito}).$$

Por otra parte, un teorema demostrado nos da

$$F(-r) = e^{h'r(\log r)^{-\alpha+\gamma}} \quad (h' > 0 \text{ finito}),$$

y de consiguiente, a partir de un cierto valor de i

$$r_i > h'_1 i(\log i)^{\alpha-\gamma} \quad (h'_1 > 0 \text{ finito}).$$

Si $F(z)$ fuera de género cero se tendría para valores n_1 de i indefinidamente crecientes

$$r_{n_1} = K\psi(n_1), \quad \psi(i) = i(\log i)^{\alpha-\gamma}, \quad K = (\log n_1)^{\gamma_1}$$

siendo $\gamma_1 \leqq 1 - \alpha + \gamma$ y teniendo en cuenta que $4\gamma < 1 - \alpha$ se puede tomar $\gamma_1 > 5\gamma$.

Refiriéndonos a los cálculos seguidos en otro lugar, hagamos

$$r = K^{1-b}\psi(n_1) = \psi(n) \quad \left(b < \frac{1}{2}\right);$$

sustituyendo λ por $\frac{1}{2}$ y ρ por 1, se obtiene

$$\prod_1^{n_1}\left(1 - \frac{z}{c_i}\right) < e^{2\sqrt{r}\sum_1^{n_1}\frac{1}{\sqrt{r_i}}} < e^{hK^{-c_n}} \quad \left(c = \frac{1-b}{2} > \frac{1}{4},\ h > 0 \text{ finito}\right).$$

Además, puesto que

$$|\gamma_i| < \frac{r_i}{(\log r)^{1-\beta}},$$

se tendrá

$$\left|\prod_{n_1+1}^{\infty}\left(1 - \frac{z}{c_i}\right)\right| < e^{2h_1 r(\log r)^{-1+\beta}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i} + h_1 r^2 \sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^2}} \quad (h_1 > 0 \text{ finito}).$$

La evaluación de la suma

$$r^2 \sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^2}$$

se hará como allí; poniendo

$$p + 1 = 2, \quad \rho = 1.$$

De esta suerte se llega a

$$r^2 \sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i^2} < K^{-c_1 n} \quad (c_1 = b > c).$$

Además, siendo la serie

$$\sum \frac{1}{r_i}$$

convergente, se tiene

$$r(\log r)^{-1+\beta}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_i} < kr(\log r)^{-1+\beta} \quad (k > 0 \text{ finito}).$$

Resulta de todo esto que el módulo máximo $M(r)$ es inferior a la mayor de las expresiones

$$e^{r(\log r)^{-\alpha-\gamma_1 c+\gamma}}, \quad e^{kr(\log r)^{-1+\beta}}.$$

Siendo $c > \frac{1}{4}$ y $\gamma_1 > 5\gamma$ se tiene $\gamma - \gamma_1 c < 0$, y cuando β sea muy pequeño

$$\alpha < 1 - \beta,$$

Lo cual hace ver que las desigualdades a que hemos ido a parar están

en contradicción con los anteriores resultados. Luego, $F(z)$ no puede ser de género cero.

Enunciaremos como consecuencia la siguiente proposición:

«Si $f_1(z)$ es una función de género cero, cuyos ceros son todos reales y positivos y tales que se tenga a partir de un cierto valor de i

$$i(\log i)^{1+\alpha-\gamma} < a_i \leqq i(\log i)^{1+\alpha},$$

siendo $0 < \alpha < 1$ y arbitrariamente pequeño; y por otra parte $f_2(z)$ es una función cuyos ceros son reales y negativos y tales que verifiquen la relación

$$i(\log i)^{1+\alpha'-\gamma'} < -b_i \leqq i(\log i)^{1+\alpha'},$$

siendo $\alpha' > 0$ y γ' arbitrariamente pequeño, la suma $f_1(z) + f_2(z)$ es de género uno.»

Este es el resultado importantísimo a que, tras cálculos laboriosos y complicados, llegó Boutroux, resolviendo así la duda planteada por Hadamard.

Con independencia de él, publicó Lindelöf un resultado equivalente en los *Comptes rendus* (30 diciembre 1901). Considerando la función de género cero

$$f(z) = \Pi\left(1 + \frac{z}{n(\log n)^{\alpha}}\right) \quad (1 < \alpha < 2),$$

demuestra Lindelöf que la función $f(z) + f(-z)$ es de género uno.

***

Nos proponemos ahora la tarea de indicar los complementos debidos a Wiman y que se refieren a las funciones de Hadamard de orden entero.

Wiman se dedica a demostrar que el caso de orden entero debe considerarse como un caso de excepción del teorema de Picard.

En 1880, Picard dió a conocer el siguiente importante teorema:

(Mémoire sur les fonctions entières. Annales scientif. de l'Ec. Normale S. II. T. IX.)

«Si las ecuaciones

$$\left.\begin{array}{l} F(z) = a \\ F(z) = b \end{array}\right\} \quad (a \neq b)$$

tienen un número limitado de raíces, la función entera $F(z)$ se reduce a un polinomio.»

Borel obtuvo, para las funciones de Hadamard, una notabilísima generalización del teorema de Picard. Sea $F(z)$ una función entera de orden

aparente p finito. Sean $\varphi_1(z)$ y $\varphi_2(z)$ dos funciones enteras cualesquiera de orden aparente inferior a p. En el conjunto de funciones

$$\varphi_1(z) \cdot F(z) - \varphi_2(z)$$

hay una a lo más cuyo orden real es inferior a p» (1).

Wiman fija del modo siguiente el caso excepcional. Sean $G(z)$ y $g(z)$ dos funciones de Hadamard, y $M(r)$ y $m(r)$ sus módulos máximos respectivos, suponiendo que el orden de $M(r)$ es superior al de $m(r)$. Entonces, la relación Boutroux-Lindelöf entre el módulo máximo y la densidad de los ceros de una función de Hadamard debe existir para la función $G(z)$ o si no para toda función $G(z) + g(z)$.

De esta proposición fundamental surge una consecuencia de gran importancia: existen funciones de Hadamard de género p cuya derivada es de género $p - 1$.

Para llegar a este resultado, comienza Wiman por establecer una condición necesaria para que $G(z)$ pertenezca al caso de excepción.

Supongamos que $G(z)$ es un producto canónico, cuyos ceros tengan por módulos

$$r_1, r_2, \ldots, r_n, \ldots$$

y sea ρ el exponente de convergencia de esta sucesión.

Si p es el género de la función, podremos distinguir dos casos:

1.° $p = \rho - 1$. Hemos de hallar el límite superior del módulo de la función siguiente, que escribiremos, empleando las notaciones de Weierstrass:

$$G(z) = \prod_1^\infty \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \cdots + \frac{1}{\rho-1}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{\rho-1}} = \prod_1^\infty E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right).$$

Hagamos la descomposición

$$G(z) = \prod_1^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right) \prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right) \prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right),$$

siendo n_0 un entero que puede elegirse tan grande como se quiera.

Sabemos ya que, siendo τ un número comprendido entre $\rho - 1$ y ρ, se tiene

$$\left|\prod_1^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right)\right| < e^{\alpha r^\tau}$$

para valores de r suficientemente grandes, y para α arbitrariamente pequeño.

---

(1) Hadamard, en sus conferencias, no se ocupó del teorema de Picard; por esto no nos detenemos en su demostración, enviando para todos los detalles al último capítulo de la monografía de Borel.

Podemos tomar para r_n un crecimiento limitado por

$$r_n > \left[n(\log n)^{-\alpha_1} \dots (\log^{(\nu)} n)^{-\alpha_\nu - \varepsilon}\right]^{\frac{1}{\rho}} \qquad (n > n_0),$$

siendo ε un número positivo tan pequeño como se apetezca. En vista de ello se determina n_1 por la doble desigualdad

$$\left[n_1(\log n_1)^{-\alpha_1} \dots (\log^{(\nu)} n_1)^{-\alpha_\nu - \varepsilon}\right]^{\frac{1}{\rho}} \leqq r <$$

$$< \left[(n_1+1)[\log(n_1+1)]^{-\alpha_1} \dots [\log^{(\nu)}(n_1+1)]^{-\alpha_\nu - \varepsilon}\right]^{\frac{1}{\rho}}.$$

Aplica entonces Wiman los resultados de Boutroux y Lindelöf y obtiene

$$\left|\prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right)\right| < e^{c r^{\tau} \sum_{n_0+1}^{n_1} \frac{1}{r_n^{\tau}}} \qquad (c > 0 \text{ finito}).$$

Para $n > n_1$ se pone

$$E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right) = E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right) e^{-\frac{1}{\rho}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{\rho}}$$

y se llega a

$$\left|\prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right)\right| < e^{c_1 r^{\tau_1} \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{r_n^{\tau_1}}} \qquad (\rho < \tau_1 \leqq \rho + 1,\ c_1 > 0 \text{ finito}).$$

Resulta, en definitiva

$$|G(z)| < e^{r^{\tau}\left(\alpha + c \sum_{n_0+1}^{n_1} \frac{1}{r_n^{\tau}}\right) + r^{\tau_1} c_1 \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{r_n^{\tau_1}}} \left| e^{-\frac{r^{\rho}}{\rho} \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{a_n^{\rho}}} \right|$$

El primer factor no puede ser de orden superior a

$$e^{r^{\rho}} (\log r)^{\alpha_1} \dots (\log^{(\nu)} r)^{\alpha_\nu},$$

puestos que afecta la misma forma que el límite superior de $|G(z)|$ cuando ρ no es entero, y se puede aplicar la demostración en este caso empleada.

Diremos, pues: «para que $M(r)$ sea de orden superior a

$$e^{r^{\rho}} (\log r)^{\alpha_1} \dots (\log^{(\nu)} r)^{\alpha_\nu}, \qquad [a]$$

es preciso que el límite superior de

$$\left| e^{-\frac{z^{\rho}}{\rho} \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{a_n^{\rho}}} \right|$$

sea también de orden superior a la expresión (a).»

2.° $p = \rho$. Se sigue un camino análogo, obteniéndose

$$G(z) = \prod_{1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right),$$

$$G(z) = \prod_{1}^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right) \prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right) \prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right).$$

$$\left|\prod_{1}^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right)\right| = \left|\prod_{1}^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right)\right| \left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{1}^{n_0-1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right| < e^{\alpha r^\tau}\left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{1}^{n_0}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|,$$

$$\left|\prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right)\right| = \left|\prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right)\right| \left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{n_0+1}^{n_1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right| < e^{c r^\tau \sum_{n_0+1}^{n_1}\frac{1}{r_n^\tau}}\left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{n_0+1}^{n_1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|$$

$$(\rho - 1 < \tau < \rho);$$

$$\left|\prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right)\right| < e^{c_1 r^\tau \sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_n^{\tau_1}}} \quad (\rho < \tau_1 \leqq \rho + 1);$$

$$|G(z)| < e^{r^\tau\left(\alpha + c\sum_{n_0+1}^{n_1}\frac{1}{r_n^\tau}\right) + r^{\tau_1} c_1 \sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{r_n^{\tau_1}}}\left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{1}^{n_1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|.$$

En este caso se dirá que: «para que $M(r)$ sea de orden superior a (a) es preciso que el límite superior de

$$\left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{1}^{n_1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|$$

sea a su vez de orden superior a (a).»

Pasa luego Wiman a estudiar la proposición recíproca.

«Si

$$\left|e^{-\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}}\right| \quad \text{o} \quad \left|e^{\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{1}^{n_1}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|$$

son de orden superior a (a), idéntica propiedad tiene $M(r)$.»

Consideremos el primer caso. Siendo $p = \rho - 1$, el orden de

$$\left|e^{-\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}}\right|$$

es superior a (a). Se comprende que es posible que el argumento de

$$\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}$$

varíe con r; pero si consideramos un valor determinado de r, podremos admitir que es constante. Escribiremos

$$-\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho} = \rho A e^{iv} \quad (A > 0),$$

o sea que para $z = re^{i\varphi}$

$$\left|e^{-\frac{z^\rho}{\rho}\sum_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}}\right| = e^{r^\rho A \cos(\rho\varphi + v)}.$$

El cos $(\rho\varphi + v)$ será positivo cuando

$$2k\pi - \frac{\pi}{2} < \rho\varphi + v < 2k\pi + \frac{\pi}{2} \quad (k = 0, 1, 2, ..., p - 1),$$

o sea

$$\frac{2k\pi - v}{\rho} - \frac{\pi}{2\rho} < \varphi < \frac{2k\pi - v}{\rho} + \frac{\pi}{2\rho},$$

y será negativo cuando

$$\frac{2k\pi - v}{\rho} + \frac{\pi}{2\rho} < \varphi < \frac{2k\pi - v}{\rho} + \frac{3\pi}{2\rho}.$$

Resulta de esto que la ecuación $\cos(\rho\varphi + v) = 0$ define 2ρ rectas que dividen el plano complejo en 2ρ partes iguales tales, que en dos partes inmediatas el módulo considerado es de orden inverso.

Tomemos una de las ρ partes en que $\cos(\rho\varphi + v) < 0$. Podremos escribir

$$\left| e^{-\frac{z^\rho}{\rho}\sum\limits_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}} \right| < e^{-r^\rho A \operatorname{sen} \rho\delta},$$

siendo δ un número menor que la diferencia que fijan las desigualdades anteriores.

Por consiguiente, para una infinidad de valores de r,

$$|G(z)| < e^{-r^\rho A \operatorname{sen} \rho\delta_1} \quad (\delta_1 < \delta).$$

Luego en las ρ partes del plano consideradas $|G(z)| \to 0$ de tal manera que el orden de $|G(z)|^{-1}$ permanece siempre superior a (a).

Para completar este teorema, Wiman supone que en las ρ partes restantes se excluyen de manera conveniente unos arcos que en conjunto se ven desde el origen bajo un ángulo tan pequeño como se quiera. Entonces, en el resto del plano, el orden de magnitud de $|G(z)|$ se conserva superior a (a), para valores de r indefinidamente crecientes.

Pongamos

$$G(z) = e^{-\frac{z^\rho}{\rho}\sum\limits_{n_1+1}^{\infty}\frac{1}{a_n^\rho}} G_1(z)$$

y estudiemos el orden de magnitud del factor $G_1(z)$.

Supongamos que

$$|a_N| \leqq kr < |a_{N+1}| \quad (k < 1).$$

Siguiendo la marcha general obtenemos

$$\left| \prod_1^{n_0} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right) \right| > \left| \prod_1^{n_0} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) \right| e^{-ar^\tau},$$

$$\left| \prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho - 1\right) \right| > \left| \prod_{n_0+1}^{n_1} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) \right| e^{-cr^\tau \sum\limits_{n_0+1}^{n_1}\frac{1}{r_n^\tau}} \quad (\rho - 1 < \tau < \rho),$$

$$\left|\prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\frac{z}{a_n}, \rho\right)\right| > \left|\prod_{n_1+1}^{N}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\right| e^{-c_1 r^{\tau_1} \sum\limits_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{r_n^{\tau_1}}} \quad (\rho < \tau_1 \leqq \rho + 1),$$

y resultará

$$|G_1(z)| > \left|\prod_{1}^{N}\left(1 - \frac{z}{a_n}\right)\right| e^{-r^{\tau}\left(\alpha + c \sum\limits_{n_0+1}^{n_1} \frac{1}{r_n^{\tau}}\right) - r^{\tau_1} c_1 \sum\limits_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{r_n^{\tau_1}}}.$$

Interesa sólo estudiar el primer factor, buscando un límite inferior de su valor máximo sobre la circunferencia $|z| = r$, concretándonos a uno o varios arcos cuya longitud total sea rV. El logaritmo de este límite no puede ser inferior a

$$\frac{1}{V} \sum_{1}^{N} \int \log \left|1 - \frac{re^{\varphi i}}{a_n}\right| d\varphi,$$

extendiendo la integral a los arcos considerados. Observando que

$$\int \log \left|1 - \frac{re^{\varphi i}}{a_n}\right| d\varphi > 2 \int_0^{\frac{V}{2}} \log \operatorname{sen} \varphi d\varphi,$$

se tiene

$$\frac{1}{V} \sum_{1}^{N} \int \log \left|1 - \frac{re^{\varphi i}}{a_n}\right| d\varphi > \frac{2N}{V} \int_0^{\frac{V}{2}} \log \operatorname{sen} \varphi d\varphi.$$

Además puede hacerse

$$\frac{2N}{V} \int_0^{\frac{V}{2}} \log \operatorname{sen} \varphi d\varphi > -hN. \quad (h \text{ finito}).$$

El límite buscado resulta inferior a

$$e^{-hN}.$$

En virtud de la hipótesis

$$kr > \left[N(\log N)^{-\alpha_1} \ldots (\log^{(\nu)} N)^{-\alpha_\nu - \varepsilon}\right]^{\frac{1}{\rho}},$$

de donde

$$N < e^{r^\rho} (\log r)^{\alpha_1} \ldots (\log^{(\nu)} r)^{\alpha_\nu + \varepsilon}.$$

Obtenemos así un límite inferior

$$e^{-kr^\rho (\log r)^{\alpha_1} \ldots (\log^{(\nu)} r)^{\alpha_\nu + \varepsilon}}.$$

Luego es preciso que V se haga arbitrariamente pequeño.

Otra proposición que da Wiman, anexa a la anterior, es:

«Dado un número positivo V tan pequeño como queramos, existen círculos $|z| = r$, en los cuales el límite superior de $|G_1(z)|^{-1}$ es, a lo más, del orden (a).

»Además, sobre estos círculos la recíproca del límite inferior de $|G(z)|$ no puede ser de orden de magnitud superior al del módulo máximo $M(r)$.»

Este resultado da nueva precisión al conocido teorema de Hadamard.

Enunciaremos con toda generalidad:

«Existe una infinidad de círculos de radios indefinidamente crecientes, en los cuales la inversa del límite inferior de $|G(z)|$ es, a lo sumo, del mismo orden de magnitud que $M(r)$.»

Todo ello se extiende sin dificultad de mayor cuantía al caso general en que se tiene una función de Hadamard

$$F(z) = e^{H(z)} G(z).$$

De los desarrollos que anteceden se deduce el teorema fundamental siguiente:

«Sea $M(r)$ el módulo máximo de una función de Hadamard $G(z)$ y r_n el módulo de su n° cero. Sea $g(z)$ una función entera cualquiera tal que, siendo $m(r)$ su módulo máximo, el orden de $m(r)$ sea inferior al de $M(r)$. Sean, además, $M^{(1)}(r)$ y $r_n^{(1)}$ el módulo máximo y el módulo del n° cero de la función $G(z) + g(z)$. Supongamos que el orden de $M(r)$ y el de $M^{(1)}(r)$, que son iguales, sean de la forma

$$e^{r^{\rho_1} (\log r)^{\beta_1} \ldots (\log^{(\nu_1)} r)^{\beta_{\nu_1}}}.$$

En estas condiciones, si el orden de r_n es superior a

$$\left[n (\log n)^{-\beta_1} \ldots (\log^{(\nu_1)} n)^{-\beta_{\nu_1}}\right]^{\frac{1}{\rho_1}},$$

el orden de $r_n^{(1)}$ es precisamente el que acabamos de escribir.»

La consecuencia interesante que puede sacarse de este teorema es que las analogías que relacionan una función entera $G(z)$ y una exponencial, ya no subsisten para la función $G(z) + g(z)$. Podemos, por consiguiente, caracterizar a $G(z)$ como un caso de excepción.

El caso de excepción se distingue por la reciprocidad observada entre el límite superior y el límite inferior del módulo, de manera que las propiedades del límite inferior se alteran esencialmente por la intervención de una función de orden inferior al de la función excepcional.

Una función perteneciente al caso de excepción es la considerada por Borel:

$$G(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} = e^{Cz} z \prod_1^{\infty} \left(1 + \frac{z}{n}\right) e^{-\frac{z}{n}} \quad (C = \text{const. Euler}).$$

El orden de $M(r)$ hemos visto que es $e^{r \log r}$ y el de r_n es n. Aplicando el teorema fundamental, diremos que la función

$$\frac{1}{\Gamma(z)} + g(z),$$

siendo $g(z)$ una función de género cero, tiene sus ceros de orden $n(\log n)^{-1}$.

Las consideraciones precedentes permiten a Wiman resolver una cuestión de sumo interés. Boutroux y Lindelöf consiguieron dar ejemplos especiales de funciones de Hadamard, de tal naturaleza, que la suma de dos de estas funciones de género $p-1$ resultaba ser de género p. Pero las funciones que ellos consideraban pertenecen al caso de excepción, y ello no permite asegurar que la suma de estas funciones esté también incluída en este caso.

En el caso en que se tenga $g(z) = \text{const.} = c \neq 0$; si $G(z)$ es una función excepcional de género $p-1$, la función

$$G(z) + g(z)$$

puede ser de género p. Resulta de ello que no es indispensable que dos funciones que tengan la misma derivada sean del mismo género.

En sus notas, Laguerre demostró que si todos los ceros de $G(z)$ son reales, el género de $G'(z)$ es igual al de $G(z)$.

Un ejemplo, citado por Wiman, nos ilustrará sobre este particular. Sea la función de género $p-1$.

$$G(z) = \prod_{2}^{\infty} \left(1 - \frac{z}{a_n}\right) e^{\frac{z}{a_n} + \cdots + \frac{1}{p-1}\left(\frac{z}{a_n}\right)^{p-1}},$$

siendo

$$a_n = \left[n(\log n)^{\alpha}\right]^{\frac{1}{p}} \quad (1 < \alpha < 2).$$

El género de la derivada es, *generalmente*, $p-1$, puesto que $G'(z)$ posee las mismas propiedades excepcionales que $G(z)$. En efecto, pongamos

$$G(z) = e^{-\frac{z^p}{p} \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{a_n^p}} G_1(z)$$

y se obtendrá

$$G(z) = e^{-\frac{z^p}{p} \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{a_n^p}} \left[G'_1(z) - \sum_{n_1+1}^{\infty} \frac{1}{a_n^p} z^{p-1} G_1(z)\right],$$

lo cual nos lleva al resultado que el n° cero de $G'(z)$ no puede ser superior al de $G(z)$.

Con esto contestó Wiman a la pregunta hecha por Hadamard.

Estas anomalías que se presentan en las funciones de género entero son debidas a la influencia del factor exponencial. Por eso decía Boutroux en el Congreso de Heidelberg: «Un caractère très particulier est propre aux fonctions d'ordre et de genre p satisfaisant au theorème de M. Wiman. Un facteur primaire se compose d'un facteur simple et d'une partie exponentielle: or, dans les cas ordinaires, l'influence du facteur simple est préponderante; dans les cas considérés ici c'est au contraire l'influence de la partie exponentielle qui l'emporte.»

De todo lo que acabamos de exponer es consecuencia inmediata la enorme importancia que tiene el crecimiento del módulo de las funciones enteras, y que del estudio minucioso de la ley que rige este crecimiento han de esperarse todos los descubrimientos interesantes referentes a dichas funciones.

***

Ha de ocuparnos, al terminar esta Memoria, un complemento debido a Lindelöf, acerca de las funciones de Hadamard de orden entero.

Consideremos una función entera $F(z)$, cuyo orden aparente es igual a un entero $\mu > 0$. Se puede poner

$$M(r) = e^{\tau(r) r^{\mu}},$$

siendo $\tau(r)$ una función continua y positiva, sujeta a la condición

$$\tau(r) < r^{\varepsilon}$$

a partir de un valor finito de r, y a

$$\tau(r) > r^{-\varepsilon}$$

para una infinidad de valores r que exceden a cualquier número dado.

Distinguiremos tres casos:

Puede ocurrir que $\tau(r)$ tienda a cero cuando r aumenta indefinidamente: diremos entonces que la función $F(z)$ pertenece al *tipo mínimo* de orden μ.

Si, por el contrario, $\tau(r)$ puede llegar a ser superior a todo límite fijado previamente, diremos que $F(z)$ pertenece al *tipo máximo*.

Finalmente, si ninguno de estos casos se presenta, $\tau(r)$ será siempre inferior a un límite finito, por grande que sea r, sin tender a cero, y diremos que, en este caso, $F(z)$ es de *tipo medio*.

Estas denominaciones fueron introducidas por Pringsheim *(Math. Annalen,* 1904); pero Pringsheim llamaba *Normaltypus* lo que Lindelöf denomina tipo medio.

Siendo $a_1, a_2, \ldots a_n \ldots$ los ceros distintos del origen, podrá darse a $F(z)$ la forma

$$F(z) = e^{\alpha_0 z^\mu + \alpha_1 z^{\mu-1} + \ldots + \alpha_\mu z^m} \Pi E\left(\mu, \frac{z}{a_n}\right),$$

siendo m un entero positivo o nulo. El género de $F(z)$ puede ser μ o $\mu - 1$.

En el caso de que $F(z)$ sea de género $\mu - 1$, se tendrá

$$\alpha_0 + \frac{1}{\mu} \Sigma \frac{1}{a_n^\mu} = 0.$$

El teorema que demuestra Lindelöf es el siguiente:

«1.° Si la función dada $F(z)$ pertenece al tipo mínimo de orden μ, las expresiones

$$\frac{n}{|a_n|^\mu} \quad \text{y} \quad \left|\alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^n \frac{1}{a_n^\mu}\right|$$

tienden simultáneamente a cero cuando n aumenta indifinidamente.

»Recíprocamente, si esta condición se verifica, y si, por otra parte, el exponente de convergencia de los ceros $a_1, a_2, \ldots$ es igual a μ, la función $F(z)$ pertenece al tipo mínimo de orden μ.

»2.° Si $F(z)$ es del tipo medio, las expresiones precedentes no exceden a un límite finito, sea cualquiera n; pero no se anulan simultáneamente para $n = \infty$; recíprocamente, si esto tiene lugar, $F(z)$ es de tipo medio.

»3.° Finalmente, si $F(z)$ es de tipo máximo, una, cuando menos, de las anteriores expresiones puede llegar a ser mayor que toda cantidad previamente dada, y, recíprocamente, si esto ocurre y el exponente de convergencia de los ceros es igual a μ, la función pertenece al tipo máximo de orden μ.»

Ocupémonos de la primera parte del teorema: siendo $F(z)$ del tipo mínimo se tendrá

$$\lim_{n \to \infty} \frac{n}{a_n^\mu} = 0,$$

y el teorema se reduce a probar que el módulo máximo $M(r)$ es o no es de la forma

$$e^{\varepsilon(r) r^\mu},$$

según que

$$\left|\alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^n \frac{1}{a_n^\mu}\right|$$

tienda o no hacia cero cuando n crece indefinidamente.

En virtud de la condición precedente, será posible fijar un número n_0 tal, que para $n > n_0$

$$\frac{1}{|a_n|} < \frac{\varepsilon}{n^{\frac{1}{\mu}}}.$$

Pondremos

$$F(z) = e^{z^{\mu}\left(\alpha_0 + \frac{1}{\mu}\sum_1^{n_1}\frac{1}{a_n^{\mu}}\right)}\Phi(z, n_1) \quad (n_1 > n_0),$$

y

$$\Phi(z, n_1) = \varphi_0(z)\varphi_1(z)\varphi_2(z),$$

siendo

$$\varphi_0(z) = e^{\alpha_1 z^{\mu-1} + \ldots + \alpha_\mu z^m}\prod_1^{n_0} E\left(\mu - 1, \frac{z}{a_n}\right),$$

$$\varphi_1(z) = \prod_{n_0+1}^{n_1} E\left(\mu - 1, \frac{z}{a_n}\right),$$

$$\varphi_2(z) = \prod_{n_1+1}^{\infty} E\left(\mu, \frac{z}{a_n}\right).$$

Aplicando los resultados de Lindelöf que figuran en su Memoria de las *Acta Soc. Scient. Fennicæ,* se tendrá

$$|\varphi_1(x)| < e^{Kr^{\tau_1}\sum_{n_0+1}^{n_1}\left|\frac{1}{a_n}\right|^{\tau_1}} \qquad (\mu - 1 < \tau_1 < \mu),$$

$$|\varphi_2(x)| < e^{Kr^{\tau_2}\sum_{n_1+1}^{\infty}\left|\frac{1}{a_n}\right|^{\tau_2}} \qquad (\mu < \tau_2 < \mu + 1).$$

Por otra parte,

$$\sum_{n_0+1}^{n_1}\left|\frac{1}{a_n}\right|^{\tau_1} < \varepsilon^{\tau_1}\sum_1^{n_1}\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{\tau_1}{\mu}} < \varepsilon^{\tau_1}\int_0^{n_1} n^{-\frac{\tau_1}{\mu}}dn = \frac{\mu}{\mu - \tau_1}\varepsilon^{\tau_1}n_1^{\frac{\mu-\tau_1}{\mu}},$$

$$\sum_{n_1+1}^{\infty}\left|\frac{1}{a_n}\right|^{\tau_2} < \varepsilon^{\tau_2}\sum_{n_1+1}^{\infty}\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{\tau_2}{\mu}} < \varepsilon^{\tau_2}\int_{n_1}^{\infty} n^{-\frac{\tau_2}{\mu}}dn = \frac{\mu}{\tau_2 - \mu}\varepsilon^{\tau_2}n_1^{\frac{\mu-\tau_2}{\mu}}.$$

Fijemos r de modo que

$$n_1^{\frac{1}{\mu}} \leqq r \leqq (n_1 + 1)^{\frac{1}{\mu}},$$

o sea

$$n_1 = r^{\mu}[1 + \varepsilon(r)].$$

Se deduce de esto

$$|\varphi_1(z)\varphi_2(z)| < e^{\psi(\varepsilon)r^{\mu}[1+\varepsilon(r)]} \quad \left[\psi(\varepsilon) = k\left(\frac{\mu}{\mu - \tau_1}\varepsilon^{\tau_1} + \frac{\mu}{\tau_2 - \mu}\varepsilon^{\tau_2}\right)\right].$$

Luego siendo η un número arbitrariamente pequeño, podrá hacerse

$$|\varphi_1(z)\varphi_2(z)| < e^{\frac{\eta}{2} r^\mu}$$

para los valores de n que cumplen la condición prescrita. Y como que siempre es posible tomar n_1 suficientemente elevado para que

$$|\varphi_0(z)| < e^{\frac{\eta}{2} r^\mu},$$

se llega a la conclusión:

«Por pequeño que sea $\eta > 0$, la desigualdad

$$|\Phi(z, n_1)| < e^{\eta r^\mu}$$

se cumplirá a partir de un valor bastante grande de n_1.»

De ahí que $F(z)$ será de la forma $e^{\varepsilon(r) r^\mu}$ mientras se cumpla la condición

$$\lim_{n \to \infty} \left| \alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^n \frac{1}{a_n^\mu} \right| = 0.$$

Esto equivale a decir que la serie

$$\sum_1^n \frac{1}{a_n^\mu}$$

es convergente y que su suma es $-\mu\alpha_0$.

Supongamos ahora la existencia de un número finito σ tal que

$$\left| \alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^n \frac{1}{a_n^\mu} \right| > \sigma$$

para una infinidad de valores de n. Sea n_ν uno de estos valores, y C_ν la circunferencia de radio

$$r_\nu = n_\nu^{\frac{1}{\mu}}$$

con centro en el origen. Siendo

$$z = r_\nu e^{\varphi i}$$

y

$$\alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^{n_\nu} \frac{1}{a_n^\mu} = \rho_\nu e^{i\varphi_\nu} \quad (\rho_\nu > \sigma).$$

En esta circunferencia se tendrá

$$\left| e^{z^\mu \left(\alpha_0 + \frac{1}{\mu} \sum_1^{n_0} \frac{1}{a_n^\mu} \right)} \right| = e^{\rho_\nu r_\nu^\mu \cos(\mu\varphi + \varphi_\nu)},$$

y de consiguiente

$$\left| e^{z^{\mu}\left(\alpha_0+\frac{1}{\mu}\sum_1^{n_\nu}\frac{1}{a_n^{\mu}}\right)} \right| > e^{\frac{\sigma}{2} r_\nu^{\mu}}$$

será una condición cumplida en todos los arcos de C_ν en que

$$\cos(\mu\varphi + \varphi_\nu) > \frac{1}{2},$$

los cuales ocupan la tercera parte de la circunferencia.

Por otra parte, acabamos de demostrar que

$$|\Phi(z, n_\nu)| < e^{\varepsilon(\nu) r_\nu^{\mu}}.$$

De todo ello deduce Lindelöf que en ciertas porciones de las circunferencias C_ν el módulo de $F(z)$ es superior a

$$e^{\frac{\sigma}{4} r_\nu^{\mu}};$$

es decir, que el módulo máximo no puede ser de la forma

$$e^{\varepsilon(r) r^{\mu}},$$

Queda así demostrada la primera parte del teorema.

La segunda parte se demuestra siguiendo una marcha enteramente análoga, de suerte que, en obsequio a la brevedad, omitiremos la demostración.

Establecida ésta, la tercera parte se prueba por el método de exclusión.

Estos resultados se generalizan al caso de ser $M(r)$ comparable a una expresión de la forma

$$e^{r^{\mu}} (\log r)^{\mu_1} (\log_2 r)^{\mu_2} \ldots (\lg_i r)^{\mu_i}.$$

Pero no nos detendremos en esta generalización, pues ya harto hemos prolongado este trabajo, que aquí daremos por terminado.

No nos proponíamos hacer el estudio completo de las funciones de Hadamard, ya que tal labor es de incumbencia de plumas mejor cortadas.

Hemos intentado solamente llevar a cabo un trabajo de síntesis, resumiendo y ordenando los estudios diseminados en multitud de Revistas científicas, particularmente los posteriores a la publicación del libro de Borel, y que indicó Hadamard en sus conferencias.

Que no sean estériles los sacrificios que nos impusimos para dar

cima a esta tesis, los cuales no vacilamos en aceptar bajo el estímulo de las palabras del ilustre profesor Vivanti, al mentar los modernos resultados objeto del precedente estudio:

«Farebbe opera sommamente utile ed interessante chi si accingesse a raccogliere in ordine sistematico questi risultati».

Resolución de algunos problemas elementales en Mecánica relativista restringida

por

Pedro Puig Adam

(Presentada por B. Cabrera en 15 de marzo de 1922.)

INTRODUCCIÓN

El profesor Ferencz Jüttner, de Breslau, en unos artículos publicados en el *Zeitschrift für Matematik und Physik* del año 1914, estudiaba y resolvía algunos problemas clásicos de Mecánica dentro de la teoría de la Relatividad en su primera etapa (Relatividad especial o restringida) (1). Poco tiempo después, Einstein daba a conocer su Teoría de la gravitación, y con ella y la aplicación del Cálculo diferencial absoluto, lograba dar un desarrollo matemático a la Teoría general de la Relatividad, empezando así la segunda etapa en este orden de conocimientos. Casi toda la atención de los cultivadores de esta ciencia quedó enfocada, desde entonces, hacia la Relatividad general, de una trascendencia evidentemente superior a la de la restringida. Perdió, pues, ésta en actualidad después de haber quedado reducida, con la aparición de aquélla, a su primera aproxi-

(1) Son estos artículos los siguientes: primero, «Einige Beispiele zur Lorentz-Einsteinschen Relativmechanik»; segundo, «Die Gesetze des Stosses in der Lorentz-Einsteinschen Relativtheorie», que fueron presentados anteriormente (1911) a la sección matemática de la Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur. En el segundo artículo, como su título indica, estudia el problema del choque; y en el primero, el movimiento oscilatorio y el de un punto libre en un campo constante, ejemplo que también presentó el profesor A. Brill en un artículo del *Jahresbericht der deutschen Matematiker-Vereinigung* del año 1912.

mación; pero no perdió en interés, ya que, aparte del interés histórico-científico que representa conocer el desarrollo de la evolución de la Mecánica en su peldaño intermedio entre la clásica y la relativista general, basta tener en cuenta las dificultades de cálculo que entraña, en el momento actual, el estudio de cualquier cuestión en esta última para comprender que pueda ser útil en multitud de problemas empezar abordando la resolución dentro de esta primera aproximación.

Sin embargo, aunque mucho se ha escrito luego en cuestión de fundamentos de una y otra, apenas conocemos trabajos posteriores a los iniciados por el profesor Jüttner que tengan por objeto resolver dentro de ella otros problemas concretos de los que se estudian en Mecánica clásica; es decir, trabajos que vengan como a continuar el desarrollo de una *Mecánica relativista restringida* que, por lo menos para el estudio del movimiento de puntos libres, disponía ya de fórmulas fundamentales que permitieran efectuarlo.

Objeto es éste de la presente Memoria que iniciamos por indicación de nuestro querido catedrático doctor don José M.ª Plans, y que hemos continuado bajo su tutela, siguiendo sus indicaciones y estudiando previamente un notable trabajo suyo sobre Relatividad, premiado recientemente por la Real Academia de Ciencias, y en cuyo contenido hemos encontrado la preparación preliminar suficiente para poder emprender las cuestiones que desde un principio nos propusimos resolver. Son éstas las siguientes:

1.ª Estudio del movimiento rectilíneo general de un punto en los diversos casos de integrabilidad y, en especial, aquel en que la fuerza es función de la velocidad con aplicación al movimiento en un campo de fuerzas constante con resistencia de medio proporcional al cuadrado de la misma.

2.ª Estudio del movimiento general de un punto sobre una línea y aplicación al movimiento sobre una circunferencia en un campo constante.

3.ª Otra aplicación del estudio anterior: Curva braquistocrona en Mecánica relativista restringida.

4.ª Estudio del movimiento general de un punto sobre una superficie y aplicación al movimiento sobre una superficie esférica en un campo constante.

No presentamos, pues, en esta Memoria un trabajo doctrinal de mérito científico; sólo nos proponemos manejar en ella las ecuaciones fundamentales de esta Mecánica, haciendo aplicación a los problemas citados para ver las dificultades de cálculo que éstos aportan y haciendo la consi-

guiente comparación con las dificultades que aparecen y resultados que se obtienen para los mismos problemas en la Mecánica clásica.

PRELIMINARES

Algunas fórmulas fundamentales de la Mecánica relativista restringida.—Nos referiremos simplemente a aquellas que más adelante habremos de utilizar, y cuya deducción puede verse en el trabajo del doctor don José M.ª Plans, limitándonos aquí a recordarlas.

En virtud de las modificaciones que en la Cinemática clásica introdujo la constancia observada de la velocidad de la luz (en todos los sistemas animados, unos con respecto a otros, de movimientos rectilíneos y uniformes), dando lugar a nuevas fórmulas de transformación para la velocidad y aceleración; y, obtenidas además otras fórmulas de transformación para la fuerza en un campo electromagnético, se vino en consecuencia de que las ecuaciones de Newton, para el movimiento de un punto, no permanecían invariantes con respecto de aquellas fórmulas de transformación (es decir, al pasar de unos sistemas a otros) mientras se considerase como constante el coeficiente (masa) de la aceleración. Por consiguiente, la necesidad de la invariancia de unas ecuaciones fundamentales, expresada en el primer principio de Relatividad de Einstein, exigió modificar a la vez el concepto de masa y la forma de dichas ecuaciones, llegando a la conclusión de que aquel coeficiente debía depender de la velocidad y de la dirección del movimiento, y obteniendo como ecuaciones fundamentales para la nueva Mecánica las ecuaciones de Planck:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_x \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{my'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_y \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{mz'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_z \end{aligned}\right\} \qquad [1]$$

En ellas $x' = \frac{dx}{dt}$, $y' = \frac{dy}{dt}$, $z' = \frac{dz}{dt}$, $v^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$; F_x, F_y, F_z son las componentes de la fuerza newtoniana; c es la constante universal velocidad de la luz, y m es un factor constante para cada punto, llamado *masa en reposo*, que, como indica la palabra, no es más que el valor

que toma la masa variable de este punto en condiciones de reposo con respecto al sistema a que se refiere el movimiento.

A partir de estas ecuaciones, puede desarrollarse la Mecánica del punto libre de un modo paralelo al seguido en la clásica, teniendo las ecuaciones fundamentales de esta última sus correspondientes transformadas en la primera. Así, por ejemplo, el teorema del trabajo

$$mvdv = d\left(\frac{mv^2}{2}\right) = F_x dx + F_y dy + F_z dz$$

viene sustituído aquí por

$$\frac{mvdv}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = d\left(\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = F_x dx + F_y dy + F_z dz, \qquad [2]$$

siendo siempre m la masa en reposo, y en que la función $\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$, también llamada *energía cinética,* reemplaza a la $\frac{mv^2}{2}$. De la integración de (2) resulta

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} + \text{const} = \int F_x dx + F_y dy + F_z dz, \qquad [3]$$

ecuación a la que más adelante nos habremos de referir.

El teorema clásico de los momentos de las cantidades de movimiento viene aquí modificado en la siguiente forma:

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt}\right)\right] = xF_y - yF_x,$$

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(y\frac{dz}{dt} - z\frac{dy}{dt}\right)\right] = yF_z - zF_y,$$

$$\frac{d}{dt}\left[\frac{m}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\left(z\frac{dx}{dt} - x\frac{dz}{dt}\right)\right] = zF_x - xF_z;$$

y para el caso en que la fuerza aplicada al punto corte constantemente a un eje, por ejemplo, al eje z, es decir, que $xF_y - yF_z = 0$, se tendrá:

$$\frac{x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt}}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = C, \quad \text{constante.} \qquad [4]$$

No puede enunciarse, pues, como en Mecánica clásica, el teorema de las áreas (por ser $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ variable), a pesar de lo cual sigue designándose esta ecuación con el mismo nombre.

También tienen aquí sus correspondientes las ecuaciones de Lagrange para un punto libre, fundamentales en la Mecánica analítica clásica; y así como éstas son una consecuencia de las de Newton, pueden sus transformadas deducirse de las de Planck, obteniéndose fórmulas de contextura idéntica a la de las clásicas, con la única diferencia de venir la función $T = \frac{mv^2}{2}$ sustituída aquí por la

$$L = -mc^2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \qquad [5]$$

Así, pues, L no sólo es distinta de la función T que aparece en las ecuaciones de Lagrange clásicas, sino que también difiere de la función $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$, energía cinética que nos ha resultado al integrar la ecuación del trabajo, divergencia que en Mecánica clásica no existe.

Más adelante, en el curso de nuestro trabajo, obtendremos las ecuaciones de Lagrange para el movimiento de un punto sobre una línea o superficie, limitándonos por ahora a señalar como ecuaciones intermedias entre las de Planck y las de Lagrange modificadas, una transformación formal de aquéllas

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) &= F_x \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) &= F_y \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) &= F_z \end{aligned}\right\} \qquad [6]$$

cuya identidad con las [1] puede comprobarse fácilmente teniendo en cuenta la expresión [5] de L.

Recordemos, por fin, que se obtiene una notable simplificación formal de las ecuaciones de la Mecánica relativista restringida, introduciendo en ellas una variable auxiliar τ denominada *tiempo propio* y definida por la relación diferencial

$$d\tau = dt\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \qquad [7]$$

Así, las ecuaciones de Planck se convierten, mediante el cambio de variables indicado por [7], en estas otras:

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{d\tau^2} &= F_x\frac{dt}{d\tau} \\ m\frac{d^2y}{d\tau^2} &= F_y\frac{dt}{d\tau} \\ m\frac{d^2z}{d\tau^2} &= F_z\frac{dt}{d\tau} \end{aligned}\right\}, \qquad [8]$$

que son las tres primeras ecuaciones de Minkowski, que en algunos problemas pueden emplearse con ventaja en sustitución de las de Planck, como veremos en un ejemplo del siguiente capítulo.

CAPÍTULO I

PROBLEMAS DE MOVIMIENTO RECTILÍNEO DE UN PUNTO

Caso de fuerza función de la posición.—Empecemos haciendo un ligero resumen de algunos resultados obtenidos por el profesor Jüttner en una de las notas citadas (1) para el único caso general que estudia, en el que la fuerza es sólo función de la posición del punto.

Mediante la integración de la ecuación de Planck correspondiente al caso se llega al siguiente resultado:

$$ct = \int \frac{\int F_x dx + \varepsilon}{\sqrt{(\int F_x dx + \varepsilon)^2 - m^2c^4}}\, dx + C,$$

siendo ε y C constantes de integración. De él se deduce que: 1.°) si $F_x = 0$ la ecuación resultante es lineal (movimiento uniforme). 2.°) si $F_x =$ constante $= g$ (caso de la caída vertical) el segundo miembro es una función irracional en x, y despejando x en función de t y suponiendo $m = 1$ resulta:

$$x = \frac{c^2}{g}\sqrt{1 + \frac{(gt + a)^2}{c^2}} + b, \qquad [8']$$

siendo a y b otras dos constantes arbitrarias funciones de las primeras $\left(a = -\frac{Cg}{c},\ b = -\frac{\varepsilon}{g}\right)$; la relación que da la velocidad en función de t

(1) *Zeitschrift für Matematik und Physik.* Año 1914. Pág. 137. «Einige Beispiele zur Lorentz-Einsteinschen Relativmechanik».

es entonces

$$x' = \frac{gt + a}{\sqrt{1 + \frac{(gt + a)^2}{c^2}}}, \qquad [9]$$

a la cual nos referiremos más adelante; 3.°) si F_x es lineal en x (como en el caso del movimiento oscilatorio) la integral que resulta es elíptica; y 4.°) para expresiones de F_x cuadráticas o de grado superior al segundo, la integral en cuestión es hiperelíptica.

El tiempo propio en esta clase de movimientos viene dado por la fórmula

$$\tau = mc \int \frac{dx}{\sqrt{(\int F_x dx + \varepsilon)^2 - m^2c^4}},$$

respecto de cuya integral puede hacerse la misma discusión.

Caso de fuerza función de la velocidad.—Propongámonos ahora estudiar el movimiendo rectilíneo debido a una fuerza solamente función de la velocidad $F = \varphi(v)$. La ecuación de Planck será para este caso:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}}\right) = \varphi(x'),$$

habiendo tomado, como para el caso anterior, el eje x coincidiendo con la dirección del movimiento. Efectuando la derivación indicada, esta ecuación se transforma en

$$\frac{m\frac{dx'}{dt}}{\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3} = \varphi(x'),$$

de la que separando variables

$$dt = \frac{mdx'}{\varphi(x')\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3} \qquad [10]$$

e integrando, se obtiene

$$t + a_1 = \int \frac{mdx'}{\varphi(x')\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3}, \qquad [11]$$

siendo a_1 la constante de integración.

Recordando ahora que $x' = \frac{dx}{dt}$, de donde $dx = x'dt$ y sustituyendo

dt por su expresión [10] en función de x', resulta

$$dx = \frac{mx'dx'}{\varphi(x')\left(\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}\right)^3},$$

o sea

$$x + a_2 = \int \frac{mx'dx'}{\varphi(x')\left(\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}\right)^3}, \qquad [12]$$

siendo a_2 otra constante arbitraria. Las ecuaciones [11] y [12] relacionan la coordenada, el tiempo y la velocidad. Eliminando, si es posible, x' entre [11] y [12], se obtendrá, pues, la ecuación finita del movimiento. Las constantes a_1 y a_2 se determinan como siempre, conocidas que sean las condiciones iniciales de este movimiento; es decir, conocidos los valores x_0 y x'_0 de la abscisa y velocidad del punto para el instante inicial $t = 0$.

Las dificultades que se presenten al efectuar las integraciones [11] y [12], dependerán de la naturaleza de la función φ. Entre las diversas formas de φ que hacen integrables [11] y [12] por procedimientos elementales, podemos citar de un modo general las funciones racionales; puesto que si $\varphi(x')$ es racional, las dos integrales en cuestión serán de la forma $\int R(x', \sqrt{c^2 - x'^2})\, dx'$, en que se simboliza por R una función racional; y siendo el radical de segundo grado, sabemos que se reducen las integrales de este tipo a integrales racionales.

Si la naturaleza de la función φ fuese tal que, después de efectuada la integración [11], se pudiese despejar x' en función de t : $x' = f(t)$, se determinaría directamente la ecuación finita del movimiento mediante una nueva integración.

$$x = \int f(t)dt + a.$$

En esta clase de movimientos podemos también expresar el tiempo propio en función del parámetro x', mediante el cual hemos expresado x y t. En efecto [7],

$$d\tau = dt\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}} = \frac{mdx'}{\varphi(x')\left(\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}\right)^2}.$$

Tenemos, pues,

$$\tau + a_3 = \int \frac{mdx'}{\varphi(x')\left(1-\frac{x'^2}{c^2}\right)}; \qquad [13]$$

Integral de forma más sencilla que las anteriores [11] y [12], especialmente si, como decíamos, es φ racional.

Aplicación.—Vamos a estudiar como tal el *Movimiento rectilíneo de un punto, debido a una fuerza constante en la misma dirección del movimiento y con resistencia de medio función de la velocidad.*

Consideraremos, para abreviar, un punto cuya masa en reposo m sea la unidad. Este ejemplo corresponde al estudio de la caída vertical de un punto en el aire. La resistencia en cuestión suele expresarse en este caso bajo la forma kv^n, en que el coeficiente k, tratándose del movimiento teórico de un punto de masa determinada, depende solamente de la naturaleza del medio (aire) en que se mueve, y en que el exponente n de la velocidad es entero y distinto según los límites entre los cuales se considere oscilando ésta. Para pequeñas velocidades acostumbra a suponerse $n = 1$. Nosotros consideraremos el caso particular más corriente en que $n = 2$.

Tomaremos, como siempre, el eje x en la dirección del movimiento, o sea de la fuerza constante, que representaremos por g.

Ahora bien: puede haber movimiento con una velocidad dirigida en el mismo sentido que g o en sentido contrario, y como que la resistencia se *opone* siempre al movimiento, en el primer caso deberá restarse de g para obtener la fuerza resultante, y en el segundo se sumará con ella. Así, resulta que la ecuación de partida es distinta en uno y otro caso, y de aquí que los consideremos separadamente. En cada uno de ellos tomaremos como sentido positivo del eje x el sentido del movimiento. Empecemos por el

a) Movimiento en sentido contrario a g.—Por ser las dos fuerzas g y kx'^2, que se suman, opuestas al movimiento, y, por tanto, dirigidas en el sentido de las x negativas, la ecuación de Planck será (recordando que suponemos $m = 1$)

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{x'}{\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}}\right) = -(g + kx'^2). \qquad [14]$$

El segundo miembro es una función $\varphi(x')$ de la velocidad entera, y, por tanto, comprendida dentro del tipo de funciones que señalábamos como dando lugar a cuadraturas elementales en las fórmulas [11] y [12] (lo mismo que resultaría en el caso general en que $\varphi(x') = g + kx'^n$). No tenemos ahora más que aplicar dichas fórmulas para este caso particular, resultando las dos siguientes:

$$t + a_1 = -\int \frac{dx'}{(g + kx'^2)\left(\sqrt{1-\frac{x'^2}{c_2}}\right)^3}, \qquad [15$$

$$x + a_2 = -\int \frac{x'dx'}{(g + kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3}, \qquad [16]$$

y bastará proceder al cálculo de estas cuadraturas para tener resuelto el problema.

Empecemos, pues, estudiando la integral [15].

Aunque antes indicábamos de un modo general como aplicables los cambios de variables clásicos correspondientes a las integrales del tipo $\int R(x_1 \sqrt{ax^2 + bx + c})dx$ nos resulta para esta cuadratura mucho más sencillo un cambio trigonométrico. Presentemos, pues, [15] bajo la forma

$$t + a_1 = \frac{-1}{kc} \int \frac{d\left(\frac{x'}{c}\right)}{\left(\frac{g}{kc^2} + \frac{x'^2}{c^2}\right)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3},$$

y designando para abreviar $\frac{g}{kc^2}$ por γ, hagamos el cambio

$$\frac{x'}{c} = \operatorname{sen} v \quad (1).$$

Resulta

$$t + a_1 = \frac{-1}{kc} \int \frac{dv}{(\gamma + \operatorname{sen}^2 v)\cos^2 v},$$

que por tener la función subintegral par en sen v cos v, se reducirá a una integral racional mediante el nuevo cambio

$$\operatorname{tg} v = u,$$

del cual se deduce sustituyendo

$$t + a_1 = \frac{-1}{kc} \int \frac{(1 + u^2)du}{\gamma + (\gamma + 1)u^2}.$$

Para llegar a esta integral hemos efectuado un doble cambio de variable, equivalente al cambio entre x' y u.

$$\frac{x'}{c} = \frac{u}{\sqrt{1 + u^2}}, \quad \text{o bien} \quad u = \frac{\frac{x'}{c}}{\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}} = \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}}, \qquad 17]$$

---

(1) $\frac{x'}{c}$ puede, efectivamente, igualarse a un seno por ser $\frac{x'}{c} < 1$, ya que, según es sabido, el valor c (velocidad de la luz) tiene en la Relatividad el carácter de velocidad límite.

resultado de eliminar la variable intermedia v entre los dos anteriores $\frac{x'}{c} = \text{sen}\, v$, $\text{tg}\, v = u$.

La cuadratura se concluye fácilmente, pues la integral obtenida puede descomponerse en dos

$$t + a_1 = \frac{-1}{kc}\left[\int \frac{du}{\gamma+1} + \frac{1}{\gamma+1}\int \frac{du}{(\gamma+1)u^2+\gamma}\right]$$

de integración inmediata, resultando

$$t + a_1 = \frac{-1}{kc(\gamma+1)}\left[u + \frac{1}{\sqrt{\gamma(\gamma+1)}}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{\gamma+1}{\gamma}}\,u\right].$$

Sustituyendo γ por su valor $\frac{g}{kc^2}$ y volviendo a la variable primera x mediante la sustitución de u por su expresión [17] en función de ésta, se obtiene finalmente

$$t + a_1 = \frac{-c}{g+kc^2}\left[\frac{x'}{\sqrt{c^2-x'^2}} + \frac{kc^2}{\sqrt{g(g+kc^2)}}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{g+kc^2}{g}}\,\frac{x'}{\sqrt{c^2-x'^2}}\right]. \quad [18$$

Vamos a hacer ahora en esta fórmula obtenida un paso al límite, que no sólo servirá como una comprobación del resultado, sino que interesa principalmente por establecer la comparación con la Mecánica clásica. Sabemos que para $c = \infty$ los resultados obtenidos por la Mecánica Relativista Restringida coinciden con los de aquélla y, efectivamente, también para este caso, presentando la fórmula obtenida [18] bajo la forma

$$t + a_1 = \frac{-1}{\frac{g}{c^2}+k}\left[\frac{\frac{x'}{c^2}}{\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}} + \frac{k}{\sqrt{g\left(\frac{g}{c^2}+k\right)}}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{\frac{g}{c^2}+k}{g}}\,\frac{x'}{\sqrt{1-\frac{x'^2}{c^2}}}\right],$$

y haciendo $c = \infty$, queda

$$t + a_1 = -\frac{1}{k}\,\frac{k}{\sqrt{gk}}\,\text{arc tg}\sqrt{\frac{k}{g}}\,x',$$

o sea, poniendo

$$-ka_1 = \text{C} \quad \text{y} \quad x' = v,$$

$$kt = -\sqrt{\frac{k}{g}}\,\text{arc tg}\, v\sqrt{\frac{k}{g}} + \text{C},$$

fórmula que se obtiene en Mecánica clásica para el caso de movimiento estudiado, y que puede verse en Appell: *Traité de Mécanique Rationnelle*, página 320 (1.ª ed.).

Pasemos ahora al estudio de la cuadratura

$$x + a_2 = -\int \frac{x'dx'}{(g + kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3} = c^3 \int \frac{-x'dx'}{(g + kx'^2)(\sqrt{c^2 - x'^2})^3},$$

que da la coordenada.

Se racionaliza inmediatamente con el cambio

$$\sqrt{c^2 - x'^2} = u,$$

que la convierte en la siguiente:

$$x + a_2 = c^3 \int \frac{udu}{[g + k(c^2 - u^2)]u^3} = -\frac{c^3}{k} \int \frac{du}{\left[u^2 - \left(\frac{g}{k} + c^2\right)\right]u^2}.$$

El denominador de la fracción subintegral tiene una raíz doble $u = 0$ y las otras dos simples

$$u_1 = \sqrt{\frac{g}{k} + c^2}, \quad u_2 = -\sqrt{\frac{g}{k} + c^2}.$$

Se descompondrá, pues, en las siguientes fracciones simples:

$$\frac{1}{\left[u^2 - \left(\frac{g}{k} + c^2\right)\right]u^2} = \frac{A}{u^2} + \frac{A_1}{u} + \frac{B}{u - u_1} + \frac{C}{u - u_2} \quad (1).$$

Del cálculo de los numeradores resulta

$$A = \frac{-k}{g + kc^2}, \quad A_1 = 0, \quad B = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{g + kc^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad C = -B = -\frac{1}{2}\left(\frac{k}{g + kc^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Tendremos, pues, efectuada la integración

$$x + a_2 = -\frac{c^3}{k}\left[\frac{-A}{u} + B\log(u - u_1) - B\log(u - u_2)\right].$$

---

(1) Nos indica acertadamente el señor Ruiz Castizo que sería más breve tomar como fracción subintegral en u $\frac{1}{(h^2 - u^2)u^2}$, $(h^2 = \frac{g}{k} + c^2)$, y descomponerla en la suma $\frac{}{h^{\ 2}} + \frac{1}{h^2(h^2 - u^2)}$.

La primera da lugar, mediante su integración, al primer término de [19], y segunda a $\frac{1}{h^2}$ Arg. Th. $\frac{u}{h}$, que coincide, naturalmente, con el resultado en forma logarítmica obtenido en [19].

O sea (volviendo a la variable x')

$$x + a_2 = -\frac{c^3}{k}\left(\frac{-A}{\sqrt{c^2 - x'^2}} + B \log \frac{\sqrt{c^2 - x'^2} - \sqrt{\frac{g}{k} + c^2}}{\sqrt{c^2 - x'^2} + \sqrt{\frac{g}{k} + c^2}}\right). \quad [19]$$

Si designamos para abreviar por $\psi_1(x')$ y $\psi_2(x')$ los segundos miembros de las fórmulas obtenidas [18] y [19], las constantes a_1 y a_2 tendrán por valores

$$a_1 = \psi_1(x'_0),$$
$$a_2 = \psi_2(x'_0),$$

supuestos tomados los orígenes de espacio y tiempo en el punto e instante iniciales y siendo x'_0 la velocidad correspondiente a este instante.

Dicho esto, conviene advertir que, aunque el segundo miembro de [19] es imaginario, por figurar en él el logaritmo de una expresión negativa (en efecto: por ser g y k positivos, es $\sqrt{c^2 + \frac{g}{k}} > \sqrt{c^2 - x'^2}$), lo propio ocurre en el valor de la constante $a_2 = \psi_2(x'_0)$; y como los logaritmos de dos números negativos tienen la misma parte imaginaria, ésta se destruirá en los dos miembros, quedando real la fórmula final para la coordenada.

Digamos ahora cuatro palabras sobre la naturaleza del movimiento. La velocidad inicial, por la condición primordial del movimiento estudiado (sentido contrario a g, o sea positivo del eje x), debe ser positiva. Ahora bien: poniendo la ecuación diferencial del movimiento [14] bajo la forma equivalente

$$\frac{dx'}{dt} = -(g + kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3,$$

y observando que en las ecuaciones de Planck se considera tácitamente la determinación positiva del radical $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ (1), resulta que el segundo

(1) De otro modo sería mecánicamente absurdo, por ejemplo, en el caso actual de movimiento rectilíneo, escribir su ecuación general bajo la forma

$$\frac{m\frac{d^2x}{dt^2}}{-\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3} = F_x,$$

pues ello indicaría que la fuerza F_x y la aceleración $\frac{d^2x}{dt^2}$ son de sentidos contrarios.

miembro es esencialmente negativo; de donde se desprende que x' es decreciente, es decir, que el movimiento es retardado. Si parte, pues, x', como decíamos, de un valor positivo, llegará a anularse al cabo de un tiempo T dado por la fórmula

$$T = \psi_1(0) - a_1,$$

y como

$$\psi_1(0) = 0 \quad \text{y} \quad a_1 = \psi_1(x'_0),$$

$$T = -\psi_1(x'_0) =$$

$$= \frac{c}{g + kc^2}\left[\frac{x'_0}{\sqrt{c^2 - x'^2_0}} + \frac{kc^2}{\sqrt{g(g + kc^2)}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{g + kc^2}{g}} \frac{x'_0}{\sqrt{c^2 - x'^2_0}}\right].$$

A partir de este instante, en que se anula la velocidad, el punto solicitado por la fuerza g partirá del reposo para adquirir un movimiento en sentido contrario al que tenía, es decir, cambia de signo su velocidad; pero entonces la ecuación diferencial de partida ya no es la misma, sino que corresponde al segundo caso que vamos a estudiar de

b) Movimiento en el mismo sentido de g.—Tomando, según dijimos, el eje en el sentido del movimiento y, por tanto, de g, la resistencia que se opondrá al movimiento será negativa y la ecuación diferencial de Planck será

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{x'}{\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}}\right) = g - kx'^2; \qquad [23]$$

las dos fórmulas [11] y [12] serán, pues, para este caso

$$t + a_1 = \int \frac{dx'}{(g - kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3}, \qquad [24]$$

$$x + a_2 = \int \frac{x'dx'}{(g - kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3}, \qquad [25]$$

cuadraturas que vamos a estudiar.

Para la primera repetiríamos el mismo proceso de cálculo que empleamos para la [15], con idénticos cambios de variable y, teniendo en cuenta los signos que hay en una cambiados respecto de la otra, obtendríamos como resultado final

$$t + a_1 = \frac{c}{g - kc^2} \times$$

$$\times\left[\frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} - \frac{kc^2}{\sqrt{g(g - kc^2)}} \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{g - kc^2}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}}\right], \qquad [26]$$

del cual vamos a sacar algunas consecuencias.

En primer lugar, como comprobación de este resultado, vamos a hacer en él $k = 0$, es decir, suponer que la resistencia se anula; queda entonces

$$t + a_1 = \frac{c}{g} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}},$$

del que se deduce

$$x' = \frac{gt + a}{\sqrt{1 + \frac{(gt + a)^2}{c^2}}},$$

siendo $a = ga_1$ otra constante arbitraria.

Llegamos así a la fórmula que encuentra el profesor Jüttner en el estudio del movimiento de un punto en un campo constante (artículo citado), y que señalábamos también al principio de este capítulo (form. 9) en el breve resumen que empezamos haciendo de algunos resultados obtenidos por éste.

También hubiésemos podido hacer el mismo paso al límite en la fórmula [18] obteniendo

$$t + a_1 = \frac{-cx'}{g\sqrt{c^2 - x'^2}}, \quad \text{o sea} \quad -x' = \frac{gt + a}{\sqrt{1 + \frac{(gt + a)^2}{c^2}}},$$

fórmula en la que existe un signo cambiado respecto de la anterior, procedente de haber considerado el sentido positivo del eje x distinto.

Esto dicho, observemos que los coeficientes $\sqrt{\frac{g - kc^2}{g}}$, $\sqrt{g(g - kc^2)}$ de la fórmula [26] son reales si $k < \frac{g}{c^2}$, y son imaginarios si es $k > \frac{g}{c^2}$. Ahora bien: en el caso práctico en que nos hemos situado, c (velocidad de la luz) es de un orden de magnitud tan superior a g, que no parece lógico suponer $k < \frac{g}{c^2}$, toda vez que al admitir la ley de resistencia proporcional al cuadrado de la velocidad, se presupone que esta resistencia es apreciable. Así, pues, dentro de esta hipótesis $k > \frac{g}{c^2}$, que parece la más aceptable, la fórmula [26] vendría afectada de coeficientes imaginarios que conviene eliminar.

Se logra esto fácilmente sin más que acudir a la definición de arc tg z en el caso en que, como el presente, es z una variable imaginaria. Se tiene

$$\text{arc tg}\, z = \frac{1}{2i} \log \left(\frac{1 + zi}{1 - zi} \right).$$

En [26] es

$$z = \sqrt{\frac{g - kc^2}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} = i\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}},$$

y como a su vez viene este arc tg multiplicado por un coeficiente imaginario $\frac{kc^2}{i\sqrt{g(kc^2 - g)}}$, queda en definitiva

$$t + a_1 = \frac{-c}{kc^2 - g} \times$$

$$\times \left[\frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} + \frac{kc^2}{2\sqrt{g(kc^2 - g)}} \log \frac{1 - \sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}}}{1 + \sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}}} \right] \quad (1) \; [27$$

de coeficientes reales.

La constante a_1 se determina, como antes, conocida la velocidad x'_0 inicial, de modo que, designando por $\omega_1(x')$ el segundo miembro [27] será

$$a_1 = \omega_1(x'_0).$$

Ahora bien: el segundo miembro dará valores reales para t siempre que sea positivo el cociente variable cuyo logaritmo se toma, o sea (por ser x' constantemente positiva) siempre que

$$1 - \sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} > 0,$$

lo cual conduce a la condición

$$x' < \sqrt{\frac{g}{k}};$$

es decir, que la velocidad no puede exceder de este límite.

---

(1) Este pequeño rodeo para obtener la fórmula [27] con coeficientes reales, procede de haber querido utilizar el resultado ya obtenido [18], transformándolo para este caso según [26], sin necesidad de repetir los cambios de variable allí empleados. Sin embargo, observa el señor Ruiz Castizo que, haciendo de nuevo este cálculo, resulta más indicado (para el caso $k > \frac{g}{c^2}$ de que se hace mención) acudir directamente a las funciones hiperbólicas, llegándose, naturalmente, a la fórmula [27], en la cual aparece un logaritmo cuyo valor afectado del coeficiente $\frac{1}{2}$ no es más que

$$-\mathrm{Arg\,Th}\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}} \frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}}.$$

Hay que hacer, sin embargo, una salvedad, y es que podría suceder que, siendo imaginario el segundo miembro, fuese t real por ser imaginaria la constante a_1. Esto es lo que ocurre cuando se da a la velocidad inicial x'_0 un valor superior a $\sqrt{\frac{g}{k}}$; en efecto, en este caso la diferencia

$$t = \omega_1(x') - a_1 = \omega_1(x') - \omega_1(x'_0)$$

es sólo real dentro de la hipótesis $x' > \sqrt{\frac{g}{k}}$, por serlo la diferencia entre los logaritmos de dos números negativos. Entonces no puede ser $x' < \sqrt{\frac{g}{k}}$.

De modo que podemos distinguir los siguientes subcasos:

1.° *La velocidad inicial* $x'_0 < \sqrt{\frac{g}{k}}$. — En este caso $a_1 = \omega_1(x'_0)$ es real, y para que la fórmula [27] dé valores reales para t es preciso que se tenga constantemente $x' < \sqrt{\frac{g}{k}}$. De ello se desprende que $g - kx'^2 > 0$, y como que la ecuación diferencial del movimiento [23], puesta bajo la forma

$$\frac{dx'}{dt} = (g - kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3, \qquad [28]$$

tiene entonces constantemente positivo el segundo miembro, resulta que el movimiento es acelerado, su velocidad crece constantemente sin llegar al límite señalado $\sqrt{\frac{g}{k}}$, pues de la fórmula [27] se deduce que para $x' = \sqrt{\frac{g}{k}}$ es $t = \infty$.

2.° *La velocidad inicial* $x'_0 > \sqrt{\frac{g}{k}}$. — La constante $a_1 = \omega_1(x'_0)$ es en este caso imaginaria, y para que la fórmula [27] dé valores reales para t, precisa que $\omega_1(x')$ sea también imaginaria; es decir, que se tenga $x' > \sqrt{\frac{g}{k}}$.

La fórmula [27] puede entonces escribirse poniendo de manifiesto el valor de la constante a_1 y reducida ya la parte imaginaria

$$t = \frac{-c}{kc^2 - g}\left[\frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} - \frac{x'_0}{\sqrt{c^2 - x'^2_0}} + \frac{kc^2}{2\sqrt{g(kc^2 - g)}} \times\right.$$

$$\left.\times\left(\text{og}\,\frac{\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}}\,\frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} - 1}{\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}}\,\frac{x'}{\sqrt{c^2 - x'^2}} + 1} - \log\frac{\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}}\,\frac{x'_0}{\sqrt{c^2 - x'^2_0}} - 1}{\sqrt{\frac{kc^2 - g}{g}}\,\frac{x'_0}{\sqrt{c^2 - x'^2_0}} + 1}\right)\right]$$

De $x' > \sqrt{\frac{g}{k}}$ se desprende $g - kx'^2 < 0$, y como la ecuación diferencial [28] tiene entonces negativo el segundo miembro, resulta que la velocidad decrece constantemente (movimiento retardado) y no puede llegar a ser menor que $\sqrt{\frac{g}{k}}$ ni a igualar este límite, puesto que también en esta última es $t = \infty$ para $x' = \sqrt{\frac{g}{k}}$.

3.° *La velocidad inicial* $x_0 = \sqrt{\frac{g}{k}}$. —La constante $a_1 = \omega_1(x'_0)$ se hace infinita ($a_1 = \infty$), y para que exista movimiento, es decir, para que la fórmula [27] se satisfaga para valores finitos de t, será preciso que el segundo miembro sea también infinito, o sea que se tenga constantemente $x' = \sqrt{\frac{g}{k}}$, y, claro es, el valor de t en función de x' queda entonces indeterminado. Resulta así un movimiento uniforme con la velocidad de partida, resultado evidente puesto que la solución $x' = \sqrt{\frac{g}{k}}$ satisface la ecuación diferencial [28].

Pasemos a efectuar la cuadratura [25]

$$x + a_2 = \int \frac{x'dx'}{(g - kx'^2)\left(\sqrt{1 - \frac{x'^2}{c^2}}\right)^3} = \frac{c^3}{k}\int \frac{x'dx'}{\left(\frac{g}{k} - x'^2\right)(\sqrt{c^2 - x'^2})^3}.$$

Haciendo el mismo cambio

$$\sqrt{c^2 - x'^2} = u$$

que hicimos para la [16], se convierte en

$$x + a_2 = \frac{-c^3}{k}\int \frac{du}{\left(\frac{g}{k} - c^2 + u^2\right)u^2}.$$

Su denominador tiene una raíz doble $u = 0$ y las dos sencillas

$$u_1 = \sqrt{c^2 - \frac{g}{k}}, \quad u_2 = -\sqrt{c^2 - \frac{g}{k}},$$

que, en el caso práctico en que nos hemos situando $k > \frac{g}{c^2}$, son reales (1).

Descompuesta la fracción en sus fracciones simples, dará, pues, lugar a los siguientes términos:

$$\frac{1}{\left(\frac{g}{k} - c^2 + u^2\right)u^2} = \frac{A}{u^2} + \frac{A_1}{u} + \frac{B}{u - u_1} + \frac{C}{u - u_2},$$

resultando del cálculo de numeradores

$$A = \frac{k}{g - kc^2}, \quad A_1 = 0, \quad B = \frac{1}{2}\left(\frac{k}{kc^2 - g}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad -B = C = -\frac{1}{2}\left(\frac{k}{kc^2 - g}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

Efectuada la integración resultará

$$x + a_2 = \frac{-c^3}{k}\left[\frac{-A}{u} + B\log(u - u_1) - B\log(u - u_2)\right],$$

y volviendo a la variable x'

$$x + a_2 = \frac{-c^3}{k}\left(\frac{-A}{\sqrt{c^2 - x'^2}} + B\log\frac{\sqrt{c^2 - x'^2} - \sqrt{c^2 - \frac{g}{k}}}{\sqrt{c^2 - x'^2} + \sqrt{c^2 - \frac{g}{k}}}\right) \text{(2)}. \quad [29]$$

Si queremos que el segundo miembro sea real, deberá ser

$$\sqrt{c^2 - x'^2} > \sqrt{c^2 - \frac{g}{k}},$$

o sea

$$x' < \sqrt{\frac{g}{k}}.$$

Venimos así a obtener la misma velocidad límite que antes hallábamos, resultando, pues, también, que el segundo miembro y la constante a_2 son reales para el caso de una velocidad inicial $|x'_0 < \sqrt{\frac{g}{k}}$ e imagina-

(1) Si $k < \frac{g}{c^2}$, estas raíces serían imaginarias. Pero considerar aparte este caso sería hacer una discusión de interés puramente analítico.

(2) Cabe hacer aquí una observación análoga a la que se indicó en la obtención de la fórmula [19].

rios para $x'_0 > \sqrt{\frac{g}{k}}$. Cuando el punto alcanza esta velocidad límite en uno y otro caso, es $x = \infty$. Toda la discusión anterior sobre la naturaleza del movimiento en los diversos casos se hubiese podido hacer igualmente a partir de esta fórmula [29].

Tenemos así completado el estudio del movimiento de un punto en las condiciones enunciadas.

Para concluir diremos que la integral [13] que da el tiempo propio se reduce en estos casos a los tipos siguientes:

Para el movimiento en sentido contrario a g

$$\tau + a_3 = -\int \frac{dx'}{(g + kx'^2)\left(1 - \frac{x'^2}{c^2}\right)};$$

y para el movimiento en el mismo sentido de g

$$\tau + a_3 = \int \frac{dx'}{(g - kx'^2)\left(1 - \frac{x'^2}{c^2}\right)};$$

integrales racionales que no nos detendremos en calcular por carecer de objeto.

Sin embargo, será interesante ver qué simplificaciones aporta en los cálculos la introducción de esta variable auxiliar τ, y para ello vamos a estudiar, aunque sea ligeramente,

El mismo problema resuelto utilizando el tiempo propio.—Es evidente que el proceso natural, al resolver un problema mecánico utilizando el tiempo propio, será partir de las ecuaciones de Minkowski:

$$m\frac{d^2x}{d\tau^2} = F_x\frac{dt}{d\tau},$$

$$m\frac{d^2y}{d\tau^2} = F_y\frac{dt}{d\tau},$$

$$m\frac{d^2z}{d\tau^2} = F_z\frac{dt}{d\tau}.$$

En ellas es

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

[7], pero si hacemos esta sustitución, no quedará todavía eliminada la variable t, puesto que está implícitamente contenida en

$$v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2};$$

conviene, pues, eliminarla.

Si designamos para ello por p la *velocidad propia*, o sea

$$p = \frac{ds}{d\tau} = \sqrt{\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\tau}\right)^2},$$

se tendrá

$$v = \frac{ds}{dt} = \frac{ds}{d\tau}\,\frac{d\tau}{dt} = p\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}},$$

de donde

$$p = \frac{v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{y} \quad v = \frac{p}{\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}}}; \qquad [33]$$

de estas relaciones que ligan las velocidades con respecto a t y a τ se desprende

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{p}{v} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}}; \qquad [34]$$

sustituyendo este último valor en las ecuaciones de Minkowski, quedará eliminada la t y se presentarán estas ecuaciones bajo la forma

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{d\tau^2} &= F_x\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}} \\ m\frac{d^2y}{d\tau^2} &= F_y\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}} \\ m\frac{d^2z}{d\tau^2} &= F_z\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}} \end{aligned}\right\}, \qquad [35]$$

las cuales determinan x, y, z como funciones de τ; si además añadimos la [34]

$$dt = d\tau\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}} \quad (1),$$

constituiremos un sistema que permitirá expresar x, y, z, t en función de τ, o sea que determinará unas ecuaciones del movimiento en forma paramétrica.

Claro es que en un problema concreto en que se nos dé la expresión de la fuerza, las sustituciones hechas habrán de ir acompañadas de otras que deberán hacerse, si es preciso, en las funciones F_x, F_y, F_z, conocidas, hasta expresar sus elementos en función de τ.

Así, por ejemplo, en los problemas que estudiábamos de movimiento rectilíneo en que la fuerza es sólo función de la velocidad (tomando el

---

(1) La cuarta ecuación de Minkowski no es más que una modificación de ésta, obtenida por derivación e introduciendo una nueva variable $u = ct$.

eje x en la dirección del movimiento), partiremos de la primera ecuación [35]; siendo ahora en ella $p = \frac{dx}{d\tau}$ y en la que deberemos sustituir la función $F_x = \varphi(x')$ por $\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right)$, quedando, pues,

$$m\frac{d^2x}{d\tau^2} = m\frac{dp}{d\tau} = \varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right)\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}. \qquad [36]$$

El proceso de integración es ahora el mismo que se sigue en Mecánica clásica (1) en el caso de movimiento rectilíneo debido a una fuerza función de la velocidad; pues siendo el 2.° miembro una función $\psi(p)$ separando variables e integrando, se obtendrá:

$$\tau + a_3 = \int \frac{mdp}{\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right)\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}, \qquad [37]$$

y siendo $dx = pd\tau$; por integración

$$x + a_2 = \int \frac{mpdp}{\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right)\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}; \qquad [38]$$

por otra parte

$$dt = d\tau\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}},$$

de donde

$$t + a_1 = \int \frac{mdp}{\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right)}. \qquad [39]$$

Inútil es decir que hubiésemos podido escribir directamente estas integrales sin más que hacer el cambio [33]

$$x' = \frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}},$$

en [13], [12] y [11].

---

(1) Esta es precisamente la ventaja del empleo del *tiempo propio* y lo que justifica su introducción, a saber: la circunstancia de dar a las ecuaciones fundamentales un aspecto formal análogo al de las ecuaciones clásicas.

He aquí tres relaciones que expresan τ, x y t en función del parámetro p; las dos últimas constituyen, pues, así, otras dos ecuaciones paramétricas del movimiento que en algún caso pueden tener ventaja sobre las [11] y [12] que utilizábamos, como ocurre en el movimiento particular estudiado de resistencia de medio.

En efecto: para el movimiento en sentido contrario a g, es

$$\varphi(x') = -(g + kx'^2),$$

, por tanto,

$$\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right) = -\frac{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)+kp^2}{1+\frac{p^2}{c^2}},$$

con lo que las tres integrales en cuestión se convierten en

$$\tau + a_3 = -\int \frac{dp\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)+kp^2},$$

$$x + a_2 = -\int \frac{pdp\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)+kp^2}, \qquad [40]$$

$$t + a_1 = -\int \frac{dp\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)}{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)+kp^2}. \qquad [41]$$

Para el movimiento en el sentido de g es

$$\varphi(x') = g - kx'^2;$$

luego

$$\varphi\left(\frac{p}{\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}\right) = \frac{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)-kp^2}{1+\frac{p^2}{c^2}},$$

y las tres integrales son para este caso

$$\tau + a_3 = \int \frac{dp\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)-kp^2},$$

$$x + a_2 = \int \frac{pdp\sqrt{1+\frac{p^2}{c^2}}}{g\left(1+\frac{p^2}{c^2}\right)-kp^2}, \qquad [42]$$

$$t + a_1 = \int \frac{dp\left(1 + \frac{p^2}{c^2}\right)}{g\left(1 + \frac{p^2}{c^2}\right) - kp^2} \qquad 43]$$

Comparando las integrales [15] y [16] con las [40] y [41], así como las [24] y [25] con las [42] y [43], se ve desde luego que estas últimas son de naturaleza algo más sencilla, y, por tanto, serán más fáciles de obtener las ecuaciones paramétricas utilizando como parámetro p.

Las integrales [41] y [43] son ya racionales; en cuanto a las [40] y [42] se racionalizan fácilmente mediante la sustitución $\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}} = u$, y para las integrales que expresan el tiempo propio se puede seguir un cambio paralelo al doble cambio trigonométrico que efectuábamos para las [15] y [24], que consistirá en poner $\frac{p}{c} = \mathrm{S}hv$ y $\mathrm{T}hv = u$, pues dada la forma del radical $\sqrt{1 + \frac{p^2}{c^2}}$, la trigonometría hiperbólica es la indicada. Señalaremos solamente los resultados obtenidos para las integrales [42] y [43] correspondientes al caso de movimiento en el sentido de g, que son los siguientes:

$$x + a_2 = \frac{c}{kc^2 - g}\left(-\sqrt{c^2 + p^2} + \frac{c^2\sqrt{k}}{\sqrt{kc^2 - g}}\,\mathrm{Arg}\,.\,\mathrm{T}h\sqrt{\frac{kc^2 - g}{kc^4}}\sqrt{c^2 + p^2}\right),$$

$$t + a_1 = -\frac{1}{kc^2 - g}\left[p - \frac{kc^3}{\sqrt{g(kc^2 - g)}}\,\mathrm{Arg}\,.\,\mathrm{T}h\sqrt{\frac{kc^2 - g}{gc^2}}\,p\right],$$

obteniéndose para [40] y [41] fórmulas análogas.

Puede comprobarse nuevamente el valor $\sqrt{\frac{g}{k}}$ de la velocidad límite, puesto que siendo $\mathrm{Arg}\,.\,\mathrm{T}h\varphi = \frac{1}{2}\,l\,\frac{1 + \varphi}{1 - \varphi}$ la condición para que éste fuese real (por ejemplo) sería $\varphi < 1$, o sea que tendríamos las dos condiciones

$$\sqrt{\frac{kc^2 - g}{kc^4}}\sqrt{c^2 + p^2} < 1, \qquad \sqrt{\frac{kc^2 - g}{gc^2}}\,p < 1,$$

que son equivalentes y que conducen a

$$p < \sqrt{\frac{gc^2}{kc^2 - g}};$$

sustituyendo p por su igual $\dfrac{x'}{\sqrt{1-\dfrac{x'^2}{c^2}}}$ se concluye por fin

$$x' < \sqrt{\frac{g}{k}}.$$

Caso de fuerza función del tiempo.—Del estudio que empezamos haciendo sobre el movimiento rectilíneo en general, nos quedó pendiente un caso de integrabilidad del que en pocas palabras vamos a tratar ahora. Es aquel en que la fuerza es sólo función del tiempo. La ecuación de Planck de partida es entonces

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1-\dfrac{x'^2}{c^2}}}\right) = f(t).$$

De una primera integración resulta

$$\frac{mx'}{\sqrt{1-\dfrac{x'^2}{c^2}}} = \int f(t)dt + a;$$

despejando $x' = \dfrac{dx}{dt}$ e integrando nuevamente, se obtiene la ecuación del movimiento

$$x = c\int \frac{\int f(t)dt + a}{\sqrt{[\int f(t)dt + a]^2 + m^2c^2}}\,dt + b. \qquad [44]$$

En la que se puede hacer una discusión análoga a la que se hace en el caso de fuerza función de la posición.

Si $f(t) = 0$, la ecuación [44] es lineal y el movimiento uniforme.

Si $f(t) =$ constante, el segundo miembro de la ecuación resultante de la integración es irracional, obteniéndose los mismos resultados [8'] y [9].

Si $f(t)$ es lineal, la integral es elíptica, y si $f(t)$ es de orden más elevado, resulta hiperelíptica.

Si se supone $c = \infty$ en la fórmula [44], se convierte en la siguiente:

$$mx = \int[\int f(t)dt + a]dt + b,$$

que coincide con el resultado obtenido en Mecánica clásica, integrando dos veces la ecuación

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = f(t).$$

CAPÍTULO II

MOVIMIENTO GENERAL DE UN PUNTO SOBRE UNA LÍNEA

Consideraciones preliminares.—Hecho el pequeño estudio que antecede sobre el movimiento rectilíneo en los diversos casos de integrabilidad, pasemos a iniciar el estudio del movimiento general de un punto sobre una línea.

Sabido es que en Mecánica clásica se establecen en este estudio dos jalones, a saber: se empieza considerando el caso en que la línea es fija, en el sentido que esta palabra tiene en dicha Mecánica, y luego se estudia el caso general de un punto sujeto a moverse sobre una línea móvil y deformable. Ahora bien: como se sabe, en Mecánica relativista quedan destruídos los conceptos absolutos de reposo y movimiento; no se puede decir de un punto que está en reposo *absoluto,* aunque sí tenga sentido hablar de *reposo relativo del mismo respecto de tal o cual sistema,* términos que no indican más que la invariabilidad de sus coordenadas referidas a dicho sistema.

Tampoco puede hablarse de *forma absoluta* de un cuerpo, superficie o línea; es decir, de una forma independiente del sistema de referencia que se considere, puesto que, según se sabe, varía ésta al pasar de uno a otro (1). Pero, siendo la relación que enlaza las formas de un mismo cuerpo (superficie o línea) respecto de dos sistemas cualesquiera (animados uno respecto de otro de un movimiento rectilíneo y uniforme) una transformación geométrica afín cuya razón de afinidad depende exclusivamente de la velocidad relativa de ambos sistemas (y es, por tanto, independiente del tiempo), se verificará que si respecto de uno de ellos es invariante la forma del cuerpo (superficie o línea) en cuestión, lo será asimismo respecto del otro, y, por tanto, aunque la *forma* no tenga un carácter absoluto, sí lo tiene la *indeformabilidad* o invariancia de aquélla respecto del tiempo.

Si podemos, pues, referir una curva, y sirva esto como definición, a un sistema S tal que en las ecuaciones que resulten para la misma *no in-*

---

(1) Basta recordar, por ejemplo, que una de las primeras consecuencias de las transformaciones simples de Lorentz es la llamada *contracción longitudinal.*

tervenga el tiempo, esta curva será evidentemente *indeformable* con respecto a este sistema, asi como para cualquier otro, y además será entonces *fija*, o estará en reposo relativo con respecto a S.

En vista de estas consideraciones, y para llegar a unas ecuaciones válidas para todos los sistemas considerados, empezaremos haciendo el estudio general del movimiento de un punto sobre una curva cuyas ecuaciones paramétricas con respecto al sistema general de referencia que se considera, varíen con el tiempo, y haremos luego aplicación de los resultados obtenidos, considerando el caso, del que acabamos de hacer mención, de una curva indeformable referida a un sistema particular, respecto del cual esté en reposo.

Ecuaciones del movimiento.—Según decíamos, con respecto a un sistema general de referencia, las ecuaciones de una curva deformable o indeformable serán variables con el tiempo, o sea de la forma

$$\left.\begin{aligned} f(x, y, z, t) = 0 \\ f_1(x, y, z, t) = 0 \end{aligned}\right\}. \qquad [45]$$

Si queremos expresarlas en forma paramétrica, bastará considerar un parámetro general definido por una relación $q = f_2(x, y, z, t)$ y eliminar sucesivamente entre ésta y las ecuaciones dadas los pares de variables yz, xz, xy, y despejando en las que resulten la variable restante, obtendremos:

$$x = \varphi(q, t), \quad y = \psi(q, t), \quad z = \omega(q, t); \qquad [46]$$

ecuaciones paramétricas en función de q y de t, y es evidente, por el modo de obtener estas ecuaciones, que sustituyendo en [45] estas expresiones en lugar de x, y, z, resultarán dos identidades

$$\left.\begin{aligned} f[\varphi(q, t), \psi(q, t), \omega(q, t), t] \equiv 0 \\ f_1[\varphi(q, t), \psi(q, t), \omega(q, t), t] \equiv 0 \end{aligned}\right\}. \qquad [47]$$

Ahora bien: puesto un punto en un campo de fuerzas en ciertas condiciones iniciales, su movimiento será evidentemente distinto, en general, si está libre que si está sujeto a moverse sobre una línea determinada. Por lo tanto, la condición de moverse este punto sobre la línea en cuestión, equivaldrá en cada instante a la presencia de *una fuerza* que, compuesta con la verdadera F_x, F_y, F_z, dé la que, actuando por sí sola sobre el punto considerado libre, le daría el movimiento que tiene. Esta fuerza de ligadura se llama *reacción* de la línea.

Al querer considerar indistintamente el movimiento referido a un sistema cualquiera, no cabe establecer, como se hace en Mecánica clásica, que esta fuerza sea normal a la curva, puesto que el ángulo que forman

ambas no puede ser invariante (1) al pasar de un sistema a otro; pero, desde el punto de vista formal y teniendo en cuenta la idea directriz que preside en todas las generalizaciones a la nueva Mecánica de las teorías de la clásica (2), es lógico postular que esta reacción tenga por proyecciones sobre los ejes tres magnitudes que puedan expresarse bajo la forma

$$\lambda \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial x}, \quad \lambda \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y}, \quad \lambda \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial z}. \quad (3)$$

siendo λ y λ_1 ciertas funciones incógnitas y determinables *a posteriori*; es decir, adoptar para las proyecciones de esta reacción expresiones formales idénticas a las que tienen en Mecánica clásica. No es difícil comprobar que, efectivamente, las ecuaciones [48], que se obtienen de esta suerte para el movimiento del punto, cumplen las dos condiciones primordiales que deben tenerse en cuenta al pasar de la Mecánica clásica a la relativista restringida, a saber: se reducen a las ecuaciones clásicas en condiciones de movimiento incipiente ($v = 0$) y son invariantes respecto de las transformaciones de Lorentz.

Dicho todo lo que antecede, podemos, pues, escribir inmediatamente las ecuaciones del movimiento, que serán

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_x + \lambda \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial x} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{my'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_y + \lambda \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial y} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{mz'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_z + \lambda \frac{\partial f}{\partial z} + \lambda_1 \frac{\partial f_1}{\partial z} \end{aligned}\right\}, \qquad [48]$$

---

(1) Es fácil convencerse de ello viendo que la expresión $F_x\,dx + F_y\,dy + F_z\,dz$ (en que $F_x\,F_y\,F_z$ son las componentes de una fuerza cualquiera, y dx, dy, dz, las de un elemento lineal), no es invariante respecto de las sustituciones de Lorentz.

(2) Idea directriz que puede resumirse en los siguientes términos: «Obtención de ecuaciones invariantes respecto de las transformaciones de Lorentz, de las que se deduzcan en primera aproximación (es decir, para $\frac{v}{c} = 0$) las ecuaciones ordinarias de la Mecánica clásica».

(3) Agradecemos esta observación, que es la base de todos los cálculos ulteriores, al profesor Levi-Civita, cuya amabilidad extrema nos permitió recoger de él muy sabias enseñanzas durante su reciente estancia en Madrid. Más adelante, en el resumen final, insistiremos sobre este postulado.

y que junto con las ecuaciones [45] de la línea móvil constituirán un sistema de cinco ecuaciones que servirán para determinar $x, y, z, \lambda, \lambda_1$ como funciones de t.

Es más ventajoso, sin embargo, seguir otro método utilizando las ecuaciones paramétricas [46], que consistirá en definir el parámetro q en función del tiempo, pues entonces, si logramos obtener esta expresión de $q = \Phi(t)$, sustituída en [46], nos dará las ecuaciones definitivas del movimiento.

La determinación de q en función de t se hace por medio de una ecuación diferencial de segundo orden, ecuación de Lagrange modificada, y cuyo proceso de obtención es el mismo que se sigue en Mecánica clásica.

En primer lugar, las ecuaciones [48] pueden ponerse bajo la forma

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) = F_x + \lambda\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda_1\frac{\partial f_1}{\partial x},$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) = F_y + \lambda\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda_1\frac{\partial f_1}{\partial y},$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) = F_z + \lambda\frac{\partial f}{\partial z} + \lambda_1\frac{\partial f_1}{\partial z_1};$$

siendo, según dijimos,

$$L = -mc^2\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}};$$

de ellas hemos de deducir la ecuación en q de que hablábamos.

Empezaremos multiplicando con este objeto la primera ecuación por $\frac{\partial x}{\partial q}$, la segunda por $\frac{\partial y}{\partial q}$ y la tercera por $\frac{\partial z}{\partial q}$, y sumándolas, quedará

$$\frac{\partial x}{\partial q}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) = F_x\frac{\partial x}{\partial q} + F_y\frac{\partial y}{\partial q} + F_z\frac{\partial z}{\partial q}, \quad [49]$$

en la que se han eliminado las dos funciones incógnitas $\lambda\,\lambda_1$, por ser idénticamente nulos los factores que las multiplican. En efecto: si se derivan las identidades [47] con respecto a q, obtendremos:

$$\frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial q} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial q} + \frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial q} = 0,$$
$$\frac{\partial f_1}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial q} + \frac{\partial f_1}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial q} + \frac{\partial f_1}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial q} = 0.$$

Basta transformar ahora convenientemente el primer miembro de [49] hasta expresarlo en función de $\frac{\partial L}{\partial q}$ y $\frac{\partial L}{\partial q'}$; para ello derivaremos las ecua-

ciones paramétricas de la curva [46] con respecto a t, obteniendo

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{\partial x}{\partial q} q' + \frac{\partial x}{\partial t} \\ y' &= \frac{\partial y}{\partial q} q' + \frac{\partial y}{\partial t} \\ z' &= \frac{\partial z}{\partial q} q' + \frac{\partial z}{\partial t} \end{aligned}\right\}, \qquad [50]$$

de las que se deduce, derivando con relación a q'.

$$\frac{\partial x'}{\partial q'} = \frac{\partial x}{\partial q}, \quad \frac{\partial y'}{\partial q'} = \frac{\partial y}{\partial q}, \quad \frac{\partial z'}{\partial q'} = \frac{\partial z}{\partial q},$$

y con relación a q,

$$\frac{\partial x'}{\partial q} = \frac{\partial^2 x}{\partial q^2} q' + \frac{\partial^2 x}{\partial q \partial t} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right),$$

$$\frac{\partial y'}{\partial q} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y}{\partial q}\right),$$

$$\frac{\partial z'}{\partial q} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial z}{\partial q}\right).$$

En virtud de estas relaciones, las derivadas de L : $\frac{\partial L}{\partial q'}$ $\frac{\partial L}{\partial q}$ pueden presentarse bajo la forma

$$\frac{\partial L}{\partial q'} = \frac{\partial L}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial q} + \frac{\partial L}{\partial y'} \frac{\partial y}{\partial q} + \frac{\partial L}{\partial z'} \frac{\partial z}{\partial q},$$

$$\frac{\partial L}{\partial q} = \frac{\partial L}{\partial x'} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x}{\partial q}\right) + \frac{\partial L}{\partial y'} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y}{\partial q}\right) + \frac{\partial L}{\partial z'} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial z}{\partial q}\right)$$

(L es función solamente de las variables x' y' z', y, por tanto, función de q y q', sólo por intermedio de ellas). Si derivamos la primera de estas relaciones con respecto a t y restamos la segunda, quedará

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = \frac{\partial x}{\partial q} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right),$$

que no es más que el primer miembro de [49]. Efectuando, pues, esta sustitución, queda la ecuación de Lagrange que buscábamos

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = F_x \frac{\partial x}{\partial q} + F_y \frac{\partial y}{\partial q} + F_z \frac{\partial z}{\partial q}, \qquad [51]$$

en la que L se supone expresada en función de q, q' y t, expresión que se obtendría fácilmente sustituyendo en $v^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$, las derivadas x' y' z', por sus valores dados por [50]. Se ve así que la ecuación obteni-

da es, por tanto, de segundo orden, y de su integración se deducirá q en función de t, quedando así resuelto el problema.

Caso de curva indeformable referida a un sistema respecto del cual sea fija.—En este caso las ecuaciones paramétricas, según dijimos, no dependen de t, y serán, por tanto, de la forma

$$x = \varphi(q), \quad y = \psi(q), \quad z = \omega(q).$$

El segundo miembro de [51] se transforma, pues, en

$$F_x \frac{dx}{dq} + F_y \frac{dy}{dq} + F_z \frac{dz}{dq};$$

las expresiones [50] se reducirán a

$$x' = \frac{dx}{dq} q', \quad y' = \frac{dy}{dq} q', \quad z' = \frac{dz}{dq} q',$$

y la velocidad vendrá expresada en función de q y q' por

$$v^2 = \left[\left(\frac{dx}{dq}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dq}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dq}\right)^2\right] q'^2.$$

A partir de esta expresión y de la que resultaría para L, podríamos calcular el primer miembro de la ecuación de Lagrange; pero, sin desarrollarlo con toda prolijidad, nos limitaremos a presentarle en otra forma, de la que podrá obtenerse fácilmente una primera integración.

Siendo $L = -mc\sqrt{c^2 - v^2}$, resulta por derivaciones

$$\frac{\partial L}{\partial q'} = mc \frac{v \dfrac{\partial v}{\partial q'}}{\sqrt{c^2 - v^2}},$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right) = mc \frac{(c^2 - v^2) v \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial v}{\partial q'}\right) + c^2 \dfrac{\partial v}{\partial q'} \dfrac{dv}{dt}}{(c^2 - v^2)^{\frac{3}{2}}};$$

$$\frac{\partial L}{\partial q} = mc \frac{v \dfrac{\partial v}{\partial q}}{\sqrt{c^2 - v^2}};$$

restando estas dos últimas, resulta

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'}\right) - \frac{\partial L}{\partial q} = \frac{mc}{(c^2 - v^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{(c^2 - v^2) v \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial q'}\right) - \frac{\partial v}{\partial q}\right] + c^2 \frac{\partial v}{\partial q'} \frac{\partial v}{dt}\right\} =$$

$$= F_x \frac{dx}{dq} + F_y \frac{dy}{dq} + F_z \frac{dz}{dq}.$$

Puesta la ecuación de Lagrange bajo esta forma, multipliquemos sus

dos miembros por q', y quedará, después de efectuada una ligera transformación,

$$-\frac{mc}{\left(c^2-v^2\right)^{\frac{3}{2}}}\left\{(c^2-v^2)v\left[\frac{a}{dt}\left(q'\frac{\partial v}{\partial q'}\right)-\left(\frac{\partial v}{\partial q'}\frac{dq'}{dt}+\frac{\partial v}{\partial q}q'\right)\right]+c^2q'\frac{\partial v}{\partial q'}\frac{dv}{dt}\right\}=$$

$$=F_x\frac{dx}{dt}+F_y\frac{dy}{dt}+F_z\frac{dz}{dt};$$

pero $\frac{\partial v}{\partial q'}\frac{dq'}{dt}+\frac{\partial v}{\partial q}q'=\frac{dv}{dt}$, puesto que v sólo depende de t por intermedio de a y q'; además, por ser v lineal y homogénea en q', se tiene

$$q'\frac{\partial v}{\partial q'}=v;$$

luego queda en definitiva

$$\frac{mc^2v\frac{dv}{dt}}{\left(c^2-v^2\right)^{\frac{3}{2}}}=F_x\frac{dx}{dt}+F_y\frac{dy}{dt}+F_z\frac{dz}{dt},$$

y multiplicando por dt

$$\frac{mvdv}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}}=F_x dx+F_y dy+F_z dz, \qquad 52$$

que no es más que el teorema del trabajo en el que no interviene, sin embargo, la *reacción* de la curva. Veamos qué consecuencia se deduce de ello. Si aplicásemos el teorema del trabajo, como se hace al establecerlo, considerando el punto como libre, tendríamos que añadir a (F_x, F_y, F_z) aquella fuerza *reacción* cuyas componentes designaremos por R_x, R_y, R_z, y el segundo miembro de dicha ecuación sería $(F_x + R_x)\,dx + (F_y + R_y)\,dy + (F_z + R_z)\,dz$, que comparado con [52] nos conduce a establecer que $R_x\,dx + R_y\,dy + R_z\,dz = 0$, lo cual nos dice que *en este sistema particular escogido, respecto del cual está la curva en reposo,* dicha reacción es normal a la curva, consecuencia natural de la forma que hemos admitido para las proyecciones de esta fuerza, y que, coincidiendo con lo que ocurre en Mecánica clásica, viene a dar fuerza de admisibilidad para aquel postulado (1).

---

(1) En el resumen final insistimos sobre este punto.

De esta ecuación [52], equivalente para este caso a la de Lagrange, modificada, puede obtenerse inmediatamente, según se sabe, una primera integración

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \int (F_x dx + F_y dy + F_z dz) + h, \qquad [53]$$

siendo h la constante. Si F_x F_y F_z son las derivadas parciales $\frac{\partial U}{\partial x}$ $\frac{\partial U}{\partial y}$ $\frac{\partial U}{\partial z}$ de una cierta función $U(x, y, z)$ (función de fuerzas), dicha integración da

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = U(x, y, z) + h, \qquad [54]$$

y como en Mecánica clásica las superficies de nivel $U =$ const. serán de velocidad constante, de modo que para el caso de un punto sujeto a moverse sobre una curva, si una de estas superficies corta a la curva trayectoria en varios puntos, por todos ellos pasará el punto móvil con igual velocidad.

Movimiento de un punto sobre una recta en un campo cualquiera.—Tomaremos unos ejes, x, y, z, uno de ellos, el x, por ejemplo, coincidiendo con la recta en cuestión, y adoptando como parámetro la abscisa sobre este eje $x = q$, resultará

$$v = \frac{dq}{dt} = q', \quad L = -mc\sqrt{c^2 - q'^2}, \quad \frac{\partial L}{\partial q} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial q'} = \frac{mq'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}, \quad \frac{dx}{dq} = 1.$$

La ecuación de Lagrange [51] queda, pues, reducida a

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mq'}{\sqrt{1-\frac{q'^2}{c^2}}}\right) = F_x.$$

que coincide, como es natural, con la ecuación de Planck, correspondiente a un movimiento rectilíneo cuya fuerza F_x es la proyección sobre la recta de la fuerza del campo aplicada en cada punto de esta recta.

Si el campo es constante, siendo g la magnitud de la fuerza y α el ángulo que forma con la recta en cuestión, es también $F_x = g \cos \alpha$ constante, y, por lo tanto, el movimiento es el mismo que tendría un punto libre sometido a una fuerza constante $g \cos \alpha$, movimiento del cual ya conocemos su ecuación ([8'], cap. I). Es el caso que corresponde al movimiento de un punto sobre una recta *inclinada* en el campo de la gravedad.

Movimiento de un punto sobre una circunferencia en un campo

constante.—Consideraremos el caso en que el campo es paralelo al plano de la circunferencia, y supondremos, para abreviar, el punto de masa en reposo unidad.

Tomemos unos ejes de referencia $x\,y$ situados en el plano de la circunferencia y con el origen en el centro de la misma. Supongamos el eje $+\,y$ en la dirección y sentido de la fuerza constante g, de modo que ésta tendrá por proyecciones $F_y = g$, $F_x = 0$.

Tomemos como ecuaciones paramétricas de la circunferencia

$$x = l \operatorname{sen} \theta \qquad y = l \cos \theta,$$

siendo l el radio y θ el parámetro, ángulo que forma el radio pasando por cada posición del punto móvil con el eje $+\,y$.

La ecuación de Lagrange para este caso, podrá escribirse fácilmente, pues siendo

$$v = l\theta', \quad L = -c\sqrt{c^2 - v^2} = -c\sqrt{c^2 - l^2\theta'^2},$$

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial \theta'} = c\frac{\theta' l^2}{\sqrt{c^2 - l^2\theta'^2}}, \quad \frac{dy}{d\theta} = -\,l \operatorname{sen} \theta,$$

resultará [51] convertida en

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{c\theta' l^2}{\sqrt{c^2 - l^2\theta'^2}}\right) = -gl \operatorname{sen} \theta,$$

cuya integral, que puede escribirse directamente sin más que aplicar el resultado conocido [53], es

$$\frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{l^2\theta'^2}{c^2}}} = gl \cos \theta + h, \qquad [55]$$

siendo h determinable, supuestas conocidas las condiciones iniciales del movimiento, posición y velocidad inicial, o sea conocidos en último resultado los valores θ_0 y θ'_0 del parámetro y su derivada para este instante. Suponiendo que el punto parte de la posición $x = 0$ $y = l$; es decir, que $\theta_0 = 0$ cos, $\theta_0 = 1$, el valor de h será

$$h = \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{l^2\theta'^2_0}{c^2}}} - gl.$$

Para integrar la ecuación [55] resolvámosla con relación a θ'; tendremos

$$\frac{d\theta}{dt} = \theta' = \frac{c}{l}\sqrt{1 - \frac{c^4}{(gl \cos \theta + h)^2}};$$

por tanto,

$$dt = \frac{l}{c} \frac{gl \cos \theta + h}{\sqrt{(gl \cos \theta + h)^2 - c^4}} d\theta,$$

de donde (puesto que para $t = 0$ $\theta = 0$)

$$t = \frac{l}{c} \int_0^\theta \frac{gl \cos \theta + h}{\sqrt{(gl \cos \theta + h)^2 - c^4}} d\theta,$$

que relaciona el tiempo y el parámetro θ y resuelve, por tanto, el problema.

Esta integral es elíptica, como puede verse fácilmente haciendo, por ejemplo, el cambio

$$gl \cos \theta = u$$

en virtud del cual queda

$$t = \frac{-l}{c} \int_{gl}^{u} \frac{(u + h)du}{\sqrt{[(u + h)^2 - c^4](g^2 l^2 - u^2)}}.$$

Señalado este resultado y viniendo, por tanto, en consecuencia de que las funciones que resuelven el problema son, como en Mecánica clásica, funciones elípticas, no nos detendremos ya en la reducción de esta integral a la forma canónica y en seguir el desarrollo del cálculo hasta la expresión definitiva de la misma mediante estas funciones, pasando, por tanto, a la resolución de otros problemas.

CAPÍTULO III

LA CURVA BRAQUISTOCRONA EN MECÁNICA RELATIVISTA RESTRINGIDA

Recordemos ante todo un resultado conocido, cuya demostración puede verse en Appell, *Traité de Mécanique rationnelle* (cap. VI, pág. 205, 1.ª edición), que es el siguiente:

Para la determinación de las curvas que, pasando por dos puntos A y B, hacen mínima la integral

$$\int_{(A)}^{(B)} \varphi(x, y, z) ds \quad (ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}), \qquad [\alpha]$$

tomada a lo largo de las mismas, se llega al sistema de ecuaciones diferenciales

$$\left.\begin{aligned} d\left(\varphi\frac{dx}{ds}\right) - \frac{\partial\varphi}{\partial x}ds = 0 \\ d\left(\varphi\frac{dy}{ds}\right) - \frac{\partial\varphi}{\partial y}ds = 0 \\ d\left(\varphi\frac{dz}{ds}\right) - \frac{\partial\varphi}{\partial z}ds = 0 \end{aligned}\right\}, \qquad [56]$$

demostrándose al mismo tiempo que estas curvas son en Mecánica clásica las figuras de equilibrio de un hilo solicitado por una fuerza derivando de la función de fuerzas $-\varphi(x, y, z)$, y teniendo la tensión del hilo el valor $\varphi(x, y, z)$. Dicho esto, vamos a determinar la

Braquistocrona en un campo cualquiera admitiendo función de fuerzas.—Supongamos dados estos dos puntos A y B fijos en un cierto sistema al cual nos referiremos en lo que sigue, y supongamos que sea $U(xyz)$ la función de fuerzas en cuestión. Propongámonos determinar entre todas las curvas pasando por A y B aquellas para las cuales es mínimo el tiempo que tarda un punto en ir de A a B, moviéndose sobre las mismas.

Partamos para ello del resultado

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = f(F_x dx + F_y dy + F_z dy) + h = U(x, y, z) + h, \qquad [57]$$

obtenido en el capítulo precedente, siendo h la constante de integración que, como siempre, se determina en función de la posición inicial $x_0\, y_0\, z_0$ y velocidad inicial v_0, y es, por tanto,

$$h = \frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v_0^2}{c^2}}} - U(x_0, y_0, z_0).$$

Despejando $v = \frac{ds}{dt}$ de [57], resulta

$$\frac{ds}{dt} = \frac{c\sqrt{(U+h)^2 - m^2c^4}}{U+h},$$

de donde

$$dt = \frac{U+h}{c\sqrt{(U+h)^2 - m^2c^4}}ds,$$

y, por tanto, el tiempo que tardará el punto móvil en ir de A a B vendrá dado por

$$t = \int_{(A)}^{(B)} \frac{U(x, y, z) + h}{c\sqrt{[U(x, y, z) + h]^2 - m^2c^4}}ds, \qquad [58]$$

integral del tipo $[\alpha]$.

Si conocemos, pues, la función de fuerzas $U(x, y, z)$, las curvas (braquistocronas) que hacen mínima esta integral, y, por tanto, el tiempo que tarda el punto en ir de A a B, se obtendrán integrando el sistema [56], después de haber sustituído en él $\varphi(x, y, z)$ por $\dfrac{U(x, y, z) + h}{c\sqrt{[U(x, y, z) + h]^2 - m^2c^4}}$.

Braquistocrona en un campo constante.—Vamos a hacer esta integración en el caso particular en que el campo sea constante, con lo cual encontraremos la curva braquistocrona, por ejemplo, para la gravedad.

Añadiremos, como en Mecánica clásica, las siguientes condiciones: que A esté más alto que B y que el punto móvil parta de A sin velocidad inicial.

Tomaremos los ejes de referencia pasando por la posición inicial A, de modo que $x_0 = y_0 = z_0 = 0$, y el eje $+ z$ paralelo en dirección y sentido a la fuerza constante mg que actúa sobre el punto cuya masa en reposo es m, y siendo g (como se designa en el primer capítulo) la fuerza que actuaría sobre el punto cuya masa en reposo fuese la unidad. Por la razón que en seguida se verá, tomaremos uno de los ejes restantes $+ x$, situado en el semiplano zB.

Planteado el problema en estas condiciones, escribiremos la integral [58] que da el tiempo, calculando antes la funcion U y la constante h.

Se tiene

$$F_x = 0, \quad F_y = 0, \quad F_z = mg;$$

luego

$$U(xyz) = \int mgdz = mgz,$$

de donde

$$U(x_0y_0z_0) = 0,$$

y si además, como hemos supuesto, es $v_0 = 0$, se tendrá

$$h = mc^2.$$

Sustituyendo en [58]

$$t = \int_{(A)}^{(B)} \frac{mgz + mc^2}{c\sqrt{(mgz + mc^2)^2 - m^2c^4}}\, ds = \int_{(A)}^{(B)} \frac{gz + c^2}{c\sqrt{(gz + c^2)^2 - c^4}}\, ds,$$

y la función $\varphi(x, y, z)$ correspondiente a este caso es, pues,

$$\varphi(x, y, z) = \frac{gz + c^2}{c\sqrt{(gz + c^2)^2 - c^4}} \qquad [59]$$

Esta función sólo depende de z; luego si en Mecánica clásica nos planteásemos el problema (equivalente al que estamos estudiando) de la

determinación de la figura de equilibrio de un hilo solicitado por una fuerza, derivando de la función de fuerzas $-\varphi$, nos encontraríamos con que, siendo las proyecciones de esta fuerza sobre los ejes x é y, nulas, por ser $-\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0$, la fuerza en cuestión sería paralela al eje z, y, por tanto, la figura de equilibrio sería plana y estaría situada en el plano zB que hemos tomado como plano xz.

Bastará, pues, tomar la ecuación primera de las [56] para determinar la curva, ecuación que resultará ser para este caso

$$d\left(\varphi\frac{dx}{ds}\right) = 0,$$

de la que

$$\varphi\frac{dx}{ds} = a \quad \text{(constante)} \qquad [60]$$

o sea

$$\frac{gz + c^2}{c\sqrt{(gz + c^2)^2 - c^4}}\,\frac{dx}{\sqrt{dx^2 + dz^2}} = a,$$

que definirá x en función de z. En efecto: de ella se deduce

$$\frac{dz}{dx} = \frac{1}{ac}\sqrt{\frac{(gz + c^2)^2}{(gz + c^2)^2 - c^4} - a^2c^2},$$

o sea

$$dx = ac\sqrt{\frac{(gz + c^2)^2 - c^4}{(gz + c^2)^2(1 - a^2c^2) + a^2c^6}}\,dz, \qquad [61]$$

y por integración

$$x = ac\int\sqrt{\frac{(gz + c^2)^2 - c^4}{(gz + c^2)^2(1 - a^2c^2) + a^2c^6}}\,dz + b,$$

siendo b la nueva constante.

Queda ésta inmediatamente determinada por la condición de pasar la curva por el punto A, $x = z = 0$: basta considerar la integral definida entre 0 y z, y nos quedará

$$\left.\begin{aligned} x &= ac\int_0^z\sqrt{\frac{(gz + c^2)^2 - c^4}{(gz + c^2)(1 - a^2c^2) + a^2c^6}}\,dz = \\ &= ac\int_0^z\sqrt{\frac{\dfrac{(gz + c^2)^2}{c^4} - 1}{\dfrac{(gz + c^2)^2(1 - a^2c^2)}{c^4} + a^2c^2}}\,dz \end{aligned}\right\}, \qquad [61']$$

integral elíptica que presentamos en esta forma para efectuar el cambio de variables

$$\frac{(gz + c^2)^2(1 - a^2c^2)}{c^4} + a^2c^2 = \xi^2, \qquad [62]$$

que la reducirá a los tipos conocidos de Legendre. En efecto: efectuado este cambio, queda

$$x = \frac{ac^3}{g(1 - a^2c^2)} \int_1^{\xi} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - a^2c^2}}\, d\xi, \qquad [63]$$

o sea

$$x = \frac{ac^3}{g(1 - a^2c^2)} \int_1^{\xi} \frac{\xi^2 - 1}{\sqrt{(a^2c^2 - \xi^2)(1 - \xi^2)}}\, d\xi. \qquad [64]$$

Para la expresión de esta integral, mediante funciones elípticas, distinguiremos dos casos:

1.° Supongamos $a > \frac{1}{c}$; es entonces $ac > 1$ y la fórmula [64] puede escribirse

$$x = \frac{c^2}{g(1 - a^2c^2)} \int_1^{\xi} \frac{\xi^2 - 1}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}}\, d\xi,$$

siendo

$$k = \frac{1}{ac} < 1,$$

integral que se descompone en

$$\int_1^{\xi} \frac{\xi^2 d\xi}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}} - \int_1^{\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}},$$

de segunda y primera especie, respectivamente.

Si ponemos

$$\int_0^{\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}} = u,$$

es decir,

$$\xi = sn \,.\, u, \qquad [65]$$

se tendrá

$$\int_1^{\xi} \frac{d\xi}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}} = \int_0^{\xi} - \int_0^1 = u - \mathrm{K};$$

además

$$\left.\begin{aligned} \int_1^{\xi} \frac{\xi^2 d\xi}{\sqrt{(1 - \xi^2)(1 - k^2\xi^2)}} &= \int_{\mathrm{K}}^{u} sn^2 u du = \frac{1}{k^2}\int_{\mathrm{K}}^{u} (1 - dn^2 u) du = \\ &= \frac{1}{k^2}(u - \mathrm{K}) - \frac{1}{k^2}\left(\int_0^u dn^2 u du - \int_0^{\mathrm{K}} dn^2 u du\right) \end{aligned}\right\} \qquad [66]$$

La función $\int_0^u dn^2 u du$ es la Eamu de Legendre (1) y el valor que toma

(1) Es la integral elíptica que se suele considerar de segunda especie cuando se adopta como variable la Φ definida por $\xi = \text{sen}\, \Phi$, o sea $\Phi = amu$.

para $u = \mathrm{K}$ se suele designar por E_k^1 o simplemente por E (1).

Queda, pues,

$$x = \frac{c^2}{g(1 - a^2c^2)}\left[\left(\frac{1}{k_2} - 1\right)(u - \mathrm{K}) - \frac{1}{k^2}(\mathrm{E}amu - \mathrm{E})\right],$$

y la curva podrá expresarse mediante ecuaciones paramétricas, del siguiente modo:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{-c^2}{g}(u - \mathrm{K}) + \frac{a^2c^4}{g(a^2c^2 - 1)}(\mathrm{E}amu - \mathrm{E}) \\ z &= \frac{c^2}{g}\left(\sqrt{\frac{sn^2u - a^2c^2}{1 - a^2c^2}} - 1\right) \end{aligned}\right\} \qquad [67]$$

Podríamos también haber expresado la integral de segunda especie [66] utilizando la función $Z(u)$ de Jacobi, o mediante las $\theta(u)$ y $\theta'(u)$ (2).

2.° Supongamos $a < \frac{1}{c}$; es entonces $ac < 1$, y podemos hacer en [63] el cambio $\xi = ac\eta$, en virtud del cual quedará

$$x = \frac{ac^3}{g(1 - a^2c^2)}\int_{\frac{1}{\alpha}}^{\eta}\sqrt{\frac{1 - \alpha^2\eta^2}{1 - \eta^2}}\,d\eta,$$

siendo

$$\alpha = ac < 1;$$

ésta, a su vez, mediante un cambio idéntico al [66]

$$\int_0^{\eta}\frac{d\eta}{\sqrt{(1 - \eta^2)(1 - \alpha^2\eta^2)}} = v,$$

es decir,

$$\eta = snv$$

se convertirá en

$$x = \frac{ac^3}{g(1 - a^2c^2)}\int_{\mathrm{K}+\mathrm{K}'}^{v} dn^2v\,dv,$$

puesto que para $\eta = \frac{1}{\alpha}$ es

En efecto: haciendo el cambio $snu = \operatorname{sen}\Phi$ en esta integral $\int_0^u dn^2u\,du$, queda $\int_0^{\Phi}\sqrt{1 - \mathrm{K}^2\operatorname{sen}^2\Phi}\,d\Phi$ que es la $\mathrm{E}(\Phi, \mathrm{K})$ que utilizamos.

Para $\xi = 1$ es $u = \mathrm{K}, \Phi = \frac{\pi}{2}$ y el valor $\mathrm{E}\left(\frac{\pi}{2}, \mathrm{K}\right)$ es el que se designa por E y se llama integral elíptica completa de segunda especie.

(1) Véase, por ejemplo, Greenhill, *The applications of elliptic functions*, § 77.

(2) Véase Appell Lacour, *Principes de la Théorie des fonctions elliptiques*, § 150.

$$v = \int_0^{\frac{1}{\alpha}} \frac{d\eta}{\sqrt{(1-\eta^2)(1-\alpha^2\eta^2)}} = \int_0^1 + \int_0^{\frac{1}{\alpha}} = \mathrm{K} + \mathrm{K}',$$

según las notaciones conocidas.

Las ecuaciones paramétricas de la curva podrán, pues, escribirse en este caso bajo la forma

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{ac^3}{g(1-a^2c^2)}[\mathrm{E}am\,v - \mathrm{E}am(\mathrm{K}+\mathrm{K}')] \\ z &= \frac{c^2}{g}\left(\sqrt{\frac{sn^2v - a^2c^2}{1-a^2c^2}} - 1\right) \end{aligned}\right\} \qquad [68]$$

Si suponemos, por fin, $ac = s$, o sea $a = \frac{1}{c}$, la integral [61'] se nos convierte en

$$x = \int_0^z \sqrt{\left(\frac{gz+c^2}{c^2}\right)^2 - 1}\, dz, \qquad [68']$$

que ya no es elíptica, y que podemos expresar mediante funciones hiperbólicas con el cambio

$$\frac{gz+c^2}{c^2} = \mathrm{C}h\theta,$$

pudiéndose presentar así las ecuaciones paramétricas de la curva en la forma

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{c^2}{g}\int_0^\theta \mathrm{S}h^2\theta\, d\theta = \frac{c^2}{2g}(\mathrm{S}h\theta\mathrm{C}h\theta - \theta) \\ z &= \frac{c^2}{g}(\mathrm{C}h\theta - 1) \end{aligned}\right\}, \qquad [69]$$

o, eliminando el parámetro θ,

$$x = \frac{c^2}{2g}\left(\frac{gz+c^2}{c^4}\sqrt{g^2z^2 + 2gzc^2} - \mathrm{Arg}\mathrm{C}h\frac{gz+c^2}{c^2}\right), \qquad [70]$$

curva que para $c = \infty$ se convierte en $x = 0$, o sea el eje z (1).

Si es c (velocidad de la luz) de magnitud incomparablemente mayor que g, como para el caso de la gravedad, esto nos hace presumir que será esta curva muy próxima a dicho eje.

En resumen, pues, de la integración de la ecuación diferencial de se-

---

(1) La expresión que resulta al hacer directamente $c = \infty$ en [70] es indeterminada $\infty(0-0)$; pero aplicando las reglas de cálculo conocidas para estas expresiones, se llega a $x = 0$, lo que puede deducirse más fácilmente de [68'], pues para $c = \infty$ se anula la función subintegral.

gundo orden $d\left(\varphi \frac{dx}{ds}\right) = 0$ obtenemos una familia de curvas dependiendo de dos constantes a y b; una de ellas se elimina, según hemos visto, considerando sólo, como exige la condición inicial del problema, aquellas curvas que pasan por el origen, y nos ha quedado así un haz de curvas dependiendo del parámetro a.

Podemos añadir ahora que todas estas curvas braquistocronas tienen por tangente en el origen al eje z. En efecto: de la ecuación diferencial [60] se deduce

$$\frac{dx}{ds} = \frac{a}{\varphi} = \frac{ac\sqrt{g^2z^2 + 2gzc^2}}{gz + c^2},$$

que da el coseno del ángulo que forma la tangente en cada punto con el eje x. Para $z = 0$ resulta $\frac{dx}{ds} = 0$; este coseno es nulo, y, por tanto, la tangente es normal al eje x.

Para la integración de la ecuación diferencial en cuestión hemos considerado tres casos, resultando que: 1.° Aquellas curvas del haz para las cuales sea el parámetro $a > \frac{1}{c}$, pueden expresarse analíticamente mediante las ecuaciones [67]. 2.° Aquellas para las cuales sea $a < \frac{1}{c}$, mediante las [68]; y 3.° La curva del haz correspondiente al valor de $a = \frac{1}{c}$, mediante las [69] o [70]. Esta última es, pues, una curva que queda perfectamente determinada así que se da el campo constante g, muy próxima, como decíamos, para el caso de la gravedad al eje z, y divide al cuadrante en dos regiones; en una de ellas están las curvas $a < \frac{1}{c}$ y en la otra las $a > \frac{1}{c}$, de modo que según que el segundo punto B esté en una o en otra región o en esta curva, escribiremos las ecuaciones [67], [68] o [69], como representativas de la braquistocrona entre este punto y el origen A.

La región en que $a < \frac{1}{c}$ es la que contiene al eje z, que puede considerarse como una de las curvas del haz, puesto que para $a = 0$ queda la ecuación diferencial [60] convertida en $\frac{dx}{ds} = 0$, o sea $dx = 0$, de la que se sigue por fin $x = 0$ (eje z). Esta región se anula en Mecánica clásica, puesto que la curva [70] que separa ambas regiones se confunde, según hemos visto, con el eje z para $c = \infty$.

En cuanto a las curvas situadas en la otra región, podemos decir que las funciones elípticas que las representan, degeneran en circulares para la Mecánica clásica, puesto que siendo en ellas el módulo $k = \frac{1}{ac}$, tiende éste a cero al tender c a ∞. Como se sabe, son funciones circulares las que intervienen en la ecuación de la cicloide (braquistocrona clásica). Podríamos hacer en las fórmulas [67] el paso al límite $c = \infty$ para llegar a la ecuación de la cicloide; pero, por quedar la expresión que da x bajo forma indeterminada $-\infty + \infty$, y por ser laboriosas las derivaciones que exige entonces el cálculo del verdadero valor de dicha expresión, nos limitaremos a hacer $c = \infty$ antes de la integración, o sea en [61]. Por la sustitución directa $c = \infty$ queda también la cantidad subradical bajo forma indeterminada $\frac{\infty}{\infty}$; pero después de dos derivaciones en el numerador y denominador, se obtiene para $c = \infty$

$$dx = \sqrt{\frac{2a^2gz}{1 - 2a^2gz}}\, dz,$$

y haciendo $\frac{1}{4a^2g} = \mathrm{R}$, resulta por fin

$$dx = \sqrt{\frac{z}{2\mathrm{R} - z}}\, dz,$$

que es la ecuación diferencial de la cicloide.

La periodicidad de la función $\xi = snu$, siendo real uno de sus períodos 4K, y considerada esta función como de variable real u, nos indica que para un mismo valor de ξ, y, por tanto [62] de z, la integral de primera especie u puede adquirir infinidad de valores difiriendo cada uno del anterior de la cantidad constante 4K. Además, la integral de segunda especie que aparece en la expresión de x, o sea la $\int_0^u sn^2u du$ de la fórmula [66], experimenta incrementos iguales (designados por 2J) cuando se va aumentando sucesivamente u en 2K (1); lo mismo sucede, por tanto, cuando se aumenta u en 4K; de donde resulta, en resumen, que la abscisa x dada por [67], tendrá, en una curva determinada, infinidad de valores separados por intervalos iguales para un valor dado de z (a menos que éste haga imaginario el radical subintegral de [61']) o, lo que es lo mismo, que si una paralela al eje x tiene algún punto común con la curva, tendrá, además, otros infinitos equidistantes cada uno del anterior, y, por tanto, la curva en cuestión constará de varios lazos iguales, de los cuales se con-

(1) Appell Lacour, *Principes de la théorie des fonctions elliptiques*, § 150.

siderará como solución del problema, es decir, como propiamente braquistocrona, sólo el primero, del mismo modo que se hace en Mecánica clásica para las cicloides.

CAPÍTULO IV

MOVIMIENTO GENERAL DE UN PUNTO SOBRE UNA SUPERFICIE

Consideraciones preliminares.—Podrían repetirse aquí las mismas consideraciones generales que se hicieron al empezar el estudio del movimiento general de un punto sobre una línea.

Definiremos, pues, como superficie indeformable, aquella que se pueda referir a un sistema respecto del cual su ecuación (o ecuaciones paramétricas) no dependa del tiempo, con lo que será, además, fija en este sistema particular.

Dicho esto, seguiremos aquí también el mismo plan: empezaremos haciendo el estudio general del movimiento de un punto sobre una superficie cuyas ecuaciones paramétricas, respecto del sistema de referencia general que se considere dependan del tiempo, hallando así unas ecuaciones válidas para todos los sistemas, y terminaremos haciendo aplicación de ellas al caso particular de una superficie indeformable referida a un sistema respecto del cual esté en reposo.

Ecuaciones del movimiento.—La ecuación de una superficie deformable o indeformable respecto del sistema general que empezamos considerando, será, pues, de la forma

$$f(x, y, z, t) = 0, \qquad [71]$$

superficie que puede representarse igualmente por tres ecuaciones paramétricas si consideramos dos parámetros generales definidos por dos relaciones de la forma

$$f_1(x, y, z, t) = q_1,$$
$$f_2(x, y, z, t) = q_2,$$

y eliminamos entre éstas y la ecuación [71], sucesivamente, los pares de variable yz, xz, xy. En efecto: queda de esta suerte como ecuaciones representativas de la superficie

$$x = \varphi(q_1, q_2, t), \quad y = \psi(q_1, q_2, t), \quad z = \omega(q_1, q_2, t), \qquad [72]$$

expresiones de x, y, z, que sustituídas en [71] la convierten en una identidad

$$f[\varphi(q_1 q_2 t), \psi(q_1 q_2 t), \omega(q_1 q_2 t), t] \equiv 0. \qquad [73]$$

Podemos definir la *reacción* de la superficie de la misma manera que se definió para una curva; es decir, considerándola como una fuerza equivalente a la condición de moverse el punto sobre la superficie, y que componiéndose en cada instante con la fuerza verdadera que actúa sobre el mismo, daría lugar al movimiento que tiene éste, considerado como libre.

Teniendo en cuenta que, al considerar un sistema de referencia cualquiera, no se puede hablar como en Mecánica clásica de una fuerza (reacción) *normal* a una superficie (por las razones que allí aducíamos), podemos hacer aquí un postulado análogo al que se hizo en el estudio anterior y que queda igualmente justificado, que consistirá en admitir que las proyecciones de la fuerza pueden expresarse bajo la forma

$$\lambda \frac{\partial f}{\partial x}, \quad \lambda \frac{\partial f}{\partial y}, \quad \lambda \frac{\partial f}{\partial z},$$

siendo también λ una cierta función incógnita que puede determinarse *a posteriori*.

Las ecuaciones del movimiento serán, pues,

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_x + \lambda \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{my'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_y + \lambda \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{mz'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) &= F_z + \lambda \frac{\partial f}{\partial z} \end{aligned}\right\}, \qquad [74]$$

ecuaciones diferenciales que junto con [71] sirven para determinar x, y, z, λ, como funciones de t.

Aquí también, en lugar de utilizar para la resolución del problema estas ecuaciones, se opera con las ecuaciones paramétricas [72], tratando de determinar los dos parámetros q_1 q_2 como funciones de t, funciones que sustituídas en [72] definirán el movimiento. Esto se logra mediante las ecuaciones de Lagrange, modificadas, y que se obtienen como siempre.

Presentando las ecuaciones [74] bajo la forma

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) &= F_x + \lambda \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) &= F_y + \lambda \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) &= F_z + \lambda \frac{\partial f}{\partial z} \end{aligned}\right\}, \qquad L = -mc^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}},$$

multiplicando la primera por $\frac{\partial x}{\partial q_1}$, la segunda por $\frac{\partial y}{\partial q_1}$, la tercera por $\frac{\partial z}{\partial q_1}$, y sumando, quedará

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) = F_x\frac{\partial x}{\partial q_1} + F_y\frac{\partial y}{\partial q_1} + F_z\frac{\partial z}{\partial q_1} \\ &\text{y del mismo modo} \\ &\frac{\partial x}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right) = F_x\frac{\partial x}{\partial q_2} + F_y\frac{\partial y}{\partial q_2} + F_z\frac{\partial z}{\partial q_2} \end{aligned}\right\}, \quad [75]$$

en las que se ha eliminado la función λ incógnita por ser nulos sus coeficientes en cada una de estas ecuaciones; es decir, por ser

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial q_1} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial q_1} + \frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial q_1} &= 0, \\ \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial q_2} + \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial q_2} + \frac{\partial f}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial q_2} &= 0, \end{aligned}$$

como se deduce derivando la identidad [73] con respecto a los dos parámetros.

Vamos a transformar ahora los primeros miembros de [75], del mismo modo que lo hicimos para la ecuación [49] hasta expresarlo en función de las derivadas $\frac{\partial L}{\partial q_1}, \frac{\partial L}{\partial q_2}, \frac{\partial L}{\partial q'_1}, \frac{\partial L}{\partial q'_2}$.

Se tiene, derivando [72] con respecto a t,

$$\left.\begin{aligned} x' &= \frac{\partial x}{\partial q_1}q'_1 + \frac{\partial x}{\partial q_2}q'_2 + \frac{\partial x}{\partial t} \\ y' &= \frac{\partial y}{\partial q_1}q'_1 + \frac{\partial y}{\partial q_2}q'_2 + \frac{\partial y}{\partial t} \\ z' &= \frac{\partial z}{\partial q_1}q'_1 + \frac{\partial z}{\partial q_2}q'_2 + \frac{\partial z}{\partial t} \end{aligned}\right\}, \quad [76]$$

de las que, por nuevas derivaciones con respecto a $q'_1\, q'_2\, q_1\, q_2$, se deduce

$$\frac{\partial x'}{\partial q'_1} = \frac{\partial x}{\partial q_1}, \qquad \frac{\partial x'}{\partial q'_2} = \frac{\partial x}{\partial q_2};$$

$$\frac{\partial y'}{\partial q'_1} = \frac{\partial y}{\partial q_1}, \qquad \frac{\partial y'}{\partial q'_2} = \frac{\partial y}{\partial q_2};$$
$$\frac{\partial z'}{\partial q'_1} = \frac{\partial z}{\partial q_1}, \qquad \frac{\partial z'}{\partial q'_2} = \frac{\partial z}{\partial q_2};$$

y, además,

$$\frac{\partial x'}{\partial q_1} = q'_1 \frac{\partial^2 x}{\partial q_1^2} + q'_2 \frac{\partial^2 x}{\partial q_1 \partial q_2} + \frac{\partial x}{\partial q_1 \partial t} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\right),$$

así como

$$\frac{\partial x'}{\partial q_2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x}{\partial q_2}\right);$$
$$\frac{\partial y'}{\partial q_1} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y}{\partial q_1}\right), \qquad \frac{\partial y'}{\partial q_2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y}{\partial q_2}\right);$$
$$\frac{\partial z'}{\partial q_1} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial z}{\partial q_1}\right), \qquad \frac{\partial z'}{\partial q_2} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial z}{\partial q_2}\right);$$

relaciones en vista de las cuales se tendrá, por ser L función de $q_1\, q_2$ $q'_1\, q'_2$ por intermedio de $x'\, y'\, z'$ (expresiones [76]),

$$\frac{\partial L}{\partial q'_1} = \frac{\partial L}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial q_1} + \frac{\partial L}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial q_1} + \frac{\partial L}{\partial z'}\frac{\partial z}{\partial q_1},$$
$$\frac{\partial L}{\partial q_1} = \frac{\partial L}{\partial x'}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial x}{\partial q_1}\right) + \frac{\partial L}{\partial y'}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial y}{\partial q_1}\right) + \frac{\partial L}{\partial z'}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial z}{\partial q_1}\right),$$

y otras dos análogas para el parámetro q_2.

Derivando la primera con respecto a t y restando la segunda, queda

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_1} = \frac{\partial x}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q_1}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right),$$

y del mismo modo

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_2} = \frac{\partial x}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial x'}\right) + \frac{\partial y}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial y'}\right) + \frac{\partial z}{\partial q_2}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial z'}\right);$$

los segundos miembros de estas relaciones no son más que los primeros de [75], luego quedan en definitiva las ecuaciones de Lagrange

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_1} &= F_x \frac{\partial x}{\partial q_1} + F_y \frac{\partial y}{\partial q_1} + F_z \frac{\partial z}{\partial q_1} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_2} &= F_x \frac{\partial x}{\partial q_2} + F_y \frac{\partial y}{\partial q_2} + F_z \frac{\partial z}{\partial q_2} \end{aligned}\right\}, \qquad [77]$$

que servirán para determinar los dos parámetros $q_1\, q_2$ como funciones del tiempo.

En ellas se supone L, como decíamos, expresada en función de $q_1\, q_2$ $q'_1\, q'_2$, sustituyendo en $v^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$ las derivadas $x'\, y'\, z'$ por sus valores [76], siendo, por tanto, las ecuaciones de segundo orden.

Caso de superficie indeformable referida a un sistema respecto del cual sea fija.—Siendo las ecuaciones de Lagrange obtenidas generales para cualquier sistema, podemos aplicarlas al caso de una superficie indeformable referida a un sistema respecto del cual esté en reposo; es decir, en el que sus ecuaciones paramétricas no dependan del tiempo y sean, por tanto, de la forma

$$x = \varphi(q_1, q_2), \quad y = \psi(q_1, q_2), \quad z = \omega(q_1, q_2).$$

Las expresiones [76] de x' y' z' se reducirán entonces a los dos primeros términos y se tendrá

$$v^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial q_1} q'_1 + \frac{\partial\varphi}{\partial q_2} q'_2\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial q_1} q'_1 + \frac{\partial\psi}{\partial q_2} q'_2\right)^2 + \\ + \left(\frac{\partial\omega}{\partial q_1} q'_1 + \frac{\partial\omega}{\partial q_2} q'_2\right)^2,$$

$$v^2 = \mathrm{E}q'^2_1 + 2\mathrm{F}q'_1 q'_2 + \mathrm{G}q'^2_2, \qquad [78]$$

siguiendo la notación usada en la teoría de superficies.

Resultará para L la siguiente expresión:

$$\mathrm{L} = -mc\sqrt{c^2 - v^2} = -mc\sqrt{c^2 - (\mathrm{E}q'^2_1 + 2\mathrm{F}q'_1 q'_2 + \mathrm{G}q'^2_2)}$$

a partir de la cual pueden desarrollarse los primeros miembros de las ecuaciones de Lagrange; pero, careciendo esto de objeto, nos limitaremos a obtener de estas ecuaciones una combinación integrable de interpretación inmediata idéntica a la que resultaba para el movimiento de un punto sobre una curva fija.

Derivando L se obtiene

$$\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q'_1} = mc\frac{v\dfrac{\partial v}{\partial q'_1}}{\sqrt{c^2 - v^2}},$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q'_1}\right) = mc\frac{(c^2 - v^2)v\dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial v}{\partial q'_1}\right) + c^2\dfrac{\partial v}{\partial q'_1}\dfrac{dv}{dt}}{(c^2 - v^2)^{\frac{3}{2}}},$$

$$\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q_1} = mc\frac{v\dfrac{\partial v}{\partial q_1}}{\sqrt{c^2 - v^2}};$$

por lo tanto,

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q'_1}\right) - \frac{\partial \mathrm{L}}{\partial q_1} = \frac{mc}{(c^2 - v^2)^{\frac{3}{2}}}\left\{(c^2 - v^2)v\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial q'_1}\right) - \frac{\partial v}{\partial q_1}\right] + c^2\frac{\partial v}{\partial q'_1}\frac{dv}{dt}\right\} = \\ = \mathrm{F}_x\frac{\partial x}{\partial q_1} + \mathrm{F}_y\frac{\partial y}{\partial q_1} + \mathrm{F}_z\frac{\partial z}{\partial q_1},$$

y del mismo modo se obtendría

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q'_2}\right)-\frac{\partial L}{\partial q_2}=\frac{mc}{(c^2-v^2)^{\frac{3}{2}}}\left\{(c^2-v^2)v\left[\frac{a}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial q'_2}\right)-\frac{\partial v}{\partial q_2}\right]+c^2\frac{\partial v}{\partial q'_2}\frac{dv}{dt}\right\}=$$

$$=F_x\frac{\partial x}{\partial q_2}+F_y\frac{\partial y}{\partial q_2}+F_z\frac{\partial z}{\partial q_2}.$$

Multipliquemos la primera por q'_1, la segunda por q'_2, y sumemos.

Haciendo una pequeña transformación en el primer miembro, resultará

$$\frac{mc}{(c^2-v^2)^{\frac{3}{2}}}\left\{(c^2-v^2)v\left[\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial q'_1}q'_1+\frac{\partial v}{\partial q'_2}q'_2\right)-\right.\right.$$

$$\left.\left.-\left(\frac{\partial v}{\partial q'_1}\frac{dq'_1}{dt}+\frac{\partial v}{\partial q'_2}\frac{dq'_2}{dt}+\frac{\partial v}{\partial q_1}q'_1+\frac{\partial v}{\partial q_2}q'_2\right)\right]+c^2\frac{dv}{dt}\left(\frac{\partial v}{\partial q'_1}q'_1+\frac{\partial v}{\partial q'_2}q'_2\right)\right\}=$$

$$=F_x\frac{dx}{dt}+F_y\frac{dy}{dt}+F_z\frac{dz}{dt}.$$

Por ser v homogénea y de primer grado en $q'_1\,q'_2$ [78], podemos aplicarle el teorema de Euler, y se tendrá

$$\frac{\partial v}{\partial q'_1}q'_1+\frac{\partial v}{\partial q'_2}q'_2=v \quad (1);$$

además,

$$\frac{\partial v}{\partial q'_1}\frac{dq'_1}{dt}+\frac{\partial v}{\partial q'_2}\frac{dq'_2}{dt}+\frac{\partial v}{dq_1}q'_1+\frac{\partial v}{\partial q_2}q'_2=\frac{dv}{dt},$$

puesto que v depende de t, sólo por intermedio [78] de $q_1\,q_2\,q'_1\,q'_2$. Queda, pues, en definitiva,

$$\frac{mc^3v\frac{dv}{dt}}{(c^2-v^2)^{\frac{3}{2}}}=F_x\frac{dx}{dt}+F_y\frac{dy}{dt}+F_z\frac{dz}{dt},$$

o sea, multiplicando por dt,

$$\frac{mvdv}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)^{\frac{3}{2}}}=F_xdx+F_ydy+F_zdz, \qquad [79]$$

---

(1) Este teorema se aplica en Mecánica clásica directamente a la función $T=\frac{mv^2}{2}$ y la obtención de la ecuación del trabajo a partir de las ecuaciones de Lagrange se hace así mucho más sencilla. Aquí no es posible aplicarlo directamente a la función L por no ser ésta homogénea, y por esta razón se han desarrollado los primeros miembros de [67] en función de v.

que es el teorema del trabajo, eliminada la reacción (R_x, R_y, R_z), lo cual nos dice lo mismo que para el movimiento de un punto sobre una curva que $R_x\,dx + R_y\,dy + R_z\,dz = 0$, y como que esto se verifica cualquiera que sea la trayectoria que el punto describe sobre la superficie, ello nos dice que la *reacción, en el sistema particular considerado, es normal a la superficie.*

La integral de [79]

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \int (F_x dx + F_y dy + F_z dz) + h \qquad [80]$$

(h constante) nos dice que en el caso en que la fuerza (F_x, F_y, F_z) derive de una función de fuerzas $U(x, y, z)$ se tendrá

$$\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = U(x, y, z) + h,$$

y, por tanto, que las superficies de nivel $U(x, y, z) = \text{const.}$, que son al mismo tiempo de velocidad constante, cortarán a la superficie dada $f(xyz) = 0$ en curvas a lo largo de las cuales un punto móvil tendría constantemente la misma velocidad.

La ecuación que acabamos de obtener como combinación de las dos de Lagrange, y cuyo orden es inferior al de éstas, puede sustituir a una de ellas en cualquier problema concreto.

Movimiento de un punto sobre un plano en un campo cualquiera. Tomando dos de los ejes x, y, situados en el plano dado, y las coordenadas referidas a estos ejes como parámetros $x = q_1$ $y = q_2$, resultará

$$v^2 = x'^2 + y'^2, \quad L = -mc\sqrt{c^2 - (x'^2 + y'^2)},$$

$$\frac{\partial L}{\partial x'} = \frac{mx'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \quad \frac{\partial L}{\partial y'} = \frac{my'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}};$$

$$\frac{\partial L}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial y} = 0.$$

y las ecuaciones [79] se convierten en

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{mx'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = F_x$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{my'}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}\right) = F_y,$$

que coinciden, como es natural, con las de Planck. Así, pues, el movimiento del punto sobre el plano tendrá lugar como si actuase sobre él, considerado como libre, una fuerza, situada en el plano, proyección sobre el mismo de la fuerza en el espacio. La conclusión es evidente, y todo coincide con lo que se verifica en Mecánica clásica.

Así, pues, en un campo de fuerzas constante g, el movimiento de un punto sobre un plano oblicuo de un ángulo θ, respecto de la fuerza (plano inclinado en la gravedad), será el mismo que si este punto estuviese libre y actuase sobre él una fuerza constante $g \cos \theta$, proyección de g sobre el plano. Este problema es uno de los resueltos por el profesor Jüttner en el artículo citado, y encuentra como trayectoria del punto una curva perteneciente a la familia de las *catenarias*.

Movimiento de un punto sobre una superficie esférica en un campo constante.—Supondremos, para abreviar, que la masa del punto en reposo es igual a la unidad. Referiremos el movimiento a tres ejes rectangulares con el origen en el centro de la esfera, y supondremos el eje $+z$ con la misma dirección y sentido que la fuerza constante g. De modo que $F_x = F_y = 0$, $F_z = g$. Para resolver el problema trataremos de determinar dos relaciones finitas que liguen el tiempo con los mismos parámetros θ y z que en Mecánica clásica se emplean para definir en este problema la posición P del punto en la superficie esférica; θ es, como se sabe, el ángulo formado por los planos zP y zx. Así, pues, tomaremos como ecuaciones paramétricas de la superficie esférica las que vienen dadas en coordenadas semipolares

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \operatorname{sen} \theta, \quad z = z, \qquad [81]$$

en las que, aunque son variables r, θ y z, no son las tres independientes, sino que debe considerarse r como función de z ($r = \sqrt{l^2 - z^2}$, siendo l el radio de la esfera).

No haremos, sin embargo, por ahora, esta sustitución y seguiremos designando por r este radical.

De estas ecuaciones puede deducirse la expresión de v^2 que es

$$v^2 = r'^2 + r^2\theta'^2 + z'^2,$$

y, por tanto, la de L

$$L = -c\sqrt{c^2 - (r'^2 + r^2\theta'^2 + z'^2)}$$

y de sus derivadas

$$\frac{\partial L}{\partial \theta} = 0, \quad \frac{\partial L}{\partial \theta'} = \frac{cr^2\theta'}{\sqrt{c^2 - (r'^2 + r^2\theta'^2 + z'^2)}}.$$

Además, por ser $F_x = F_y = 0$ y $\frac{\partial z}{\partial \theta} = 0$, el segundo miembro de la ecuación de Lagrange correspondiente al parámetro θ será nulo y esta ecuación se reducirá a

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta'}\right) = 0,$$

de la que

$$\frac{\partial L}{\partial \theta'} = \frac{cr^2\theta'}{\sqrt{c^2 - (r'^2 + r^2\theta'^2 + z'^2)}} = C \text{ (constante).} \qquad [82]$$

Esta última coincide con la ecuación que resulta de aplicar el teorema de las áreas transformado a este movimiento. En efecto: este teorema es aplicable en el problema que estamos estudiando, pues, pudiendo considerarse el punto como libre si suponemos aplicada en él la fuerza resultante de la composición de g y de la reacción, y siendo la primera paralela al eje z y la segunda normal a la esfera, estarán ambas en un plano pasando por z, y su resultante cortará constantemente a este eje. El teorema en cuestión nos dará, pues (véanse los preliminares),

$$\frac{x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = C.$$

Deduciendo de [81] la expresión $x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt}$ resulta la ecuación obtenida [82].

En lugar de escribir ahora la segunda ecuación de Lagrange, utilizaremos la combinación integrable [79] que obteníamos de las dos ecuaciones, y cuya integral [80] es el teorema de las fuerzas vivas, eliminada la reacción normal. Esta ecuación se convierte para este problema en

$$\frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{r'^2 + r^2\theta'^2 + z'^2}{c^2}}} = gz + h. \qquad [83]$$

Disponemos así de dos ecuaciones diferenciales [82] y [83] de primer orden que habrán de servir para relacionar los parámetros con el tiempo. Con este objeto eliminaremos entre ambas la θ, lo que puede lograrse igualando el valor de θ'^2 deducido de [82]

$$\theta'^2 = \frac{C^2(c^2 - r'^2 - z'^2)}{C^2r^2 + c^2r^4},$$

con el que resulta de [83] o más sencillamente con el que se deduce de la ecuación

$$\frac{r^2\theta'}{c^2} = \frac{C}{gz+h}$$

(que se obtiene dividiendo [82] y [83]) y que es

$$\theta' = \frac{Cc^2}{r^2(gz+h)}. \qquad [84]$$

Resulta así

$$\frac{C^2(c^2 - r'^2 - z'^2)}{C^2r^2 + c^2r^4} = \frac{C^2c^4}{r^4(gz+h)^2}.$$

Despejaremos de ésta z'^2, teniendo en cuenta el valor de r, del que se desprende $r' = -\frac{zz'}{r}$, y obtendremos

$$z'^2 = \frac{c^2}{l^2} \cdot \frac{(gz+h)^2(l^2 - z^2) - c^2[C^2 + c^2(l^2 - z^2)]}{gz+h},$$

de donde

$$dt = \frac{l}{c} \frac{(gz+h)dz}{\sqrt{[(gz+h)^2 - c^4](l^2 - z^2) - C^2c^2}}, \qquad [85]$$

y, por tanto,

$$t = \frac{l}{c} \int_{z_0}^{z} \frac{(gz+h)dz}{\sqrt{[(gz+h)^2 - c^4](l^2 - z^2) - C^2c^2}}. \qquad [86]$$

Para obtener ahora una segunda relación que, junto con ésta, nos resuelva el problema, bastará hallar la que existe entre θ y z, lo cual nos dará la ecuación de la curva que el punto describe sobre la superficie esférica. Esto se logra fácilmente sustituyendo el valor obtenido [85] para dt en [84]

$$d\theta = \frac{Cc^2dt}{(l^2 - z^2)(gz+h)},$$

resultando, por integración,

$$\theta - \theta_0 = Ccl \int_{z_0}^{z} \frac{dz}{(l^2 - z^2)\sqrt{[(gz+h)^2 - c^4](l^2 - z^2) - C^2c^2}}. \qquad [87]$$

Estas dos integrales [87] y [86] son elípticas, z_0 y θ_0 son los valores que tienen los parámetros z y θ para $t = 0$. Estas constantes, así como la de las áreas C y la de las fuerzas vivas h, que intervienen en estas ecuaciones del movimiento, vienen dadas por las condiciones iniciales del mismo. En efecto: el conocimiento de la posición inicial da z_0, θ_0, así como r_0, y el de la velocidad inicial v_0 equivale al conocimiento de los valores θ'_0, z'_0, de las derivadas θ', z', para $t = 0$. Será entonces según [82] y [83]

$$C = \frac{cr_0^2\theta'_0}{\sqrt{c^2 - v_0^2}} \quad \text{y} \quad h = \frac{c^2}{\sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}}} - gz_0.$$

Nos limitamos ahora a hacer constar, como hicimos para el movimiento de un punto sobre una circunferencia, que las funciones que resuelven el problema son funciones elípticas lo mismo que en Mecánica clásica. Basta ver la forma de las integrales obtenidas [86] y [87].

RESUMEN Y OBSERVACIONES FINALES

Vamos ahora a sintetizar los resultados obtenidos y a señalar conclusiones.

1.° En el movimiento rectilíneo de un punto pueden considerarse, como en Mecánica clásica, tres casos de integrabilidad: aquellos en que la fuerza es sólo función de la posición, del tiempo o de la velocidad. En los dos primeros se obtiene directamente la ecuación finita del movimiento mediante una doble integración, y en el último resultan ecuaciones del movimiento en forma paramétrica que expresan el tiempo y la coordenada en función de la velocidad. Esto es lo mismo que se hace en Mecánica clásica, sólo que aquí la integral que da la ecuación finita del movimiento en los dos primeros casos, deja de ser expresable mediante funciones elementales a poco que se complique la ley de fuerza; en cambio es posible, teóricamente, efectuar en el último caso las integraciones que aparecen mediante procedimientos conocidos cuando la fuerza es, por lo menos, una función racional de la velocidad.

La aplicación de la teoría al problema del movimiento rectilíneo en un campo constante y con resistencia de medio proporcional al cuadrado de aquélla, nos condujo a ecuaciones que, aunque más complicadas que las de la Mecánica clásica, nos permitieron hacer una discusión del movimiento idéntica a la que en esta última se hace.

2.° En el estudio general del movimiento de un punto sobre una línea o superficie, ante la imposibilidad de hablar de una reacción normal a las mismas para cualquier sistema, nos ha sido preciso admitir para sus proyecciones ciertas expresiones analíticas que en ambos casos coincidan con la que se establece para esta reacción en Mecánica clásica, de modo que en este sentido se reduzca la diferencia entre una y otra Mecánica a que sólo en esta última puede darse a dichas expresiones una fácil interpretación geométrica.

Conveniente será, sin embargo, hacer constar que aquellos postulados sobre la descomposición de la reacción que en una y otra teoría fué necesario establecer para hacer un estudio con mayor generalidad, pueden evitarse perfectamente si nos contentamos con estudiar los casos particu-

lares en que la curva o superficie sean indeformables y estén referidas a un sistema respecto del cual estén en reposo (como ocurre en los ejemplos que estudiamos), pues siendo ya lícito hablar, para un sistema particular, de un cierto ángulo entre una fuerza y una línea o superficie, lo más sencillo y lo más conforme con la intuición será admitir simplemente como postulado que en este sistema es la reacción *normal* como en Mecánica clásica.

Los postulados que, por indicación del profesor Levi-Civita, hemos establecido, son menos intuitivos, pero más generales, pues, como vimos, de ellos se deduce éste como sencilla consecuencia para el caso particular indicado en los dos estudios.

La aplicación de la teoría a los problemas del movimiento circular y esférico de un punto en un campo constante, nos condujo a integrales elípticas. Aunque éstas sean más complicadas que las que para los mismos problemas aparecen en Mecánica clásica, puede decirse, sin embargo, que la dificultad del problema analítico en el fondo no ha aumentado, resultado que no deja de ser curioso por cuanto al establecer la comparación de los cálculos que surgen en una y otra Mecánica para un mismo problema, se sigue, en general, que el grado de complicación en las integraciones es mucho más elevado en la nueva Mecánica, complicación que introduce, como se comprende, la aparición constante en sus fórmulas del radical $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$.

Respecto del estudio particular de la braquistocrona, nada nuevo hemos de agregar a lo que allí dejamos establecido, como no sea señalar este problema como un ejemplo más en el que se puede estudiar la comparación entre los cálculos a que conduce una y otra Mecánica, viniendo en apoyo de la anterior afirmación sobre la mayor dificultad en esta última.

En casi todos los procesos de cálculo hemos procurado seguir paralelamente a la Mecánica clásica, y nos ha servido de criterio comparador y comprobante de muchas fórmulas obtenidas el paso al límite consabido $c = \infty$.

Sólo nos resta, por fin, repetir aquí lo dicho al empezar: en nuestros trabajos, cuya exposición constituye la presente tesis doctoral, no hemos pretendido más objeto que la resolución de algunos problemas particulares en Mecánica relativista restringida que, sirviendo como ejemplos, nos diesen ocasión de manejar sus ecuaciones fundamentales.

Madrid, mayo de 1921.

BIBLIOGRAFÍA

Ya indicamos al empezar que, como preparación previa para desarrollar nuestra tesis, estudiamos un trabajo del doctor don José María Plans, premiado por la Real Academia de Ciencias, y que ha sido publicado bajo el título de *Nociones fundamentales de Mecánica relativista*. Es la primera obra española en que se expone el desarrollo matemático de la Mecánica relativista en sus partes fundamentales.

Han quedado también indicados los problemas resueltos por el profesor Jüttner, que nos sirvieron de orientación, así como otras obras de que nos valimos como auxiliares en el curso de nuestro trabajo.

La literatura existente sobre Mecánica relativista es enorme, especialmente en folletos y artículos de divulgación. En el trabajo citado del señor Plans se encontrarán referencias de los folletos más importantes de Einstein, Born, Freundlich..., así como concretándonos en particular a la Relatividad restringida de las memorias fundamentales de Minkowski, Planck..., y de los tratados de Laue, Silberstein, etc... Remitimos, pues, al lector a dicha obra para bibliografía general sobre esta Mecánica.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO NÚMERO

Páginas.

Constitución de la Academia en 1.º de enero de 1922:

Académicos de número..... 5
Académicos Corresponsales nacionales..... 7
Académicos Corresponsales extranjeros..... 7
Estudio crítico de las medidas modernas, acerca de la densidad del oxígeno, por *E. Moles*..... 9
Nueva revisión de la densidad normal del gas oxígeno, por *E. Moles* y *F. González-Núñez*..... 38
Contribución al estudio de las funciones de Hadamard, por *Buenaventura Bassegoda*..... 66
Resolución de algunos problemas elementales en Mecánica relativista restringida, por *Pedro Puig Adam*..... 161

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XX: 5.º DE LA 2.ª SERIE

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE LA IGLESIA
1923

Los grupos de líneas no seriadas en el espectro del Calcio

por

Ángel del Campo

(Presentado por B. Cabrera en 8 de febrero de 1922)

1. Cuando se examina el espectro emitido por un arco eléctrico que brilla en el aire, saltando entre electrodos de carbón, y en cuyo cráter se ha colocado, previamente, pequeña cantidad de carbonato cálcico, es fácil observar en la región ultravioleta la aparición de un grupo de líneas, *no tabuladas,* cuyas longitudes de onda e intensidades relativas son las que a continuación se expresan, y cuyo aspecto de conjunto puede observarse en la lámina adjunta (fig. A):

λ	int.ª	λ	int.ª
(1) 2565 . 08 IA	(2)	2558 . 27 IA	(3)
(2) 2564 . 08 »	(4)	2557 . 25 »	(3)
2558 . 90 »	(3)	(3) 2554 . 86 »	(3)

De acuerdo con las ideas sustentadas con anterioridad (3) por el autor de esta nota, hubo de someterse a un examen cuidadoso la cuestión referente a las circunstancias químicas que debían concurrir en el foco emisor para que tales líneas aparecieran en los espectrogramas, ya que de ellas una sola había sido percibida antes por otro observador, aun siendo tantos los espectroscopistas que al estudio del calcio se han dedicado.

---

(1) Observadas por primera vez por P. Castro en este Laboratorio de Investigaciones físicas (Madrid), 1919. *Los Aragonitos en España*, Tesis doctoral.

(2) Observada por Huppers (Zeits. Wis. Phot.), 1913, XIII, pág. 20.

(3) A. del Campo, *Cuestiones espectroquímicas*, Revista de la Real Academia de Ciencias, de Madrid; enero-febrero-marzo 1919.

De los diversos experimentos realizados (1) llegó a deducirse la conclusión evidente de que tal grupo de líneas aparecía siempre que en el seno del arco se mantuviera por cualquier procedimiento el vapor de *calcio* libre al abrigo de toda *oxidación,* y se atenuaban, en cambio, *o desaparecían* del todo, al operar como corrientemente sin precaución alguna a este último respecto.

Según se demostraba en los trabajos citados, la aparición en el arco del llamado espectro de chispa requiere la presencia en aquél del metal libre defendido contra toda oxidación, y como dicho espectro de chispa es actualmente considerado como propio del metal ionizado, lo que resulta perfectamente congruente con lo anterior, por cuanto los átomos de las moléculas oxidadas opondrán la máxima resistencia a experimentar la ionización, parece lógico admitir que las líneas a que antes se hace referencia puedan corresponder al espectro del calcio ionizado, aunque nada hasta ahora se opone realmente a que puedan pertenecer al espectro del átomo de calcio sin ionizar.

2. Aun cuando la prueba experimental a que se hace alusión en el párrafo anterior fué en extremo concluyente, en cuanto a despejar toda duda referente a lo que pudiera llamarse *atribución química* de las líneas en cuestión, es evidente que aquélla había de quedar extraordinariamante reforzada de poderse establecer alguna relación teórica o conexión numérica entre dicho grupo de líneas y las ya conocidas en el espectro del calcio.

Buscando esta confirmación, se ha investigado minuciosamente si las líneas referidas constituían alguno o algunos de los términos que aun faltan por descubrir en las diversas series de tripletes o de líneas aisladas que forman el espectro conocido del átomo neutro de calcio; el resultado ha sido absolutamente negativo. Como las fórmulas a que responden algunas de estas series han sufrido en el transcurso del tiempo determinadas modificaciones para dar cabida en aquéllas a ciertas líneas que se vió con posterioridad que debían pertenecer a la serie por sus cualidades, y, sin embargo, no encajaban bien en las primeras fórmulas propuestas, se ha laborado también en este sentido, y no ha sido posible tampoco hallar modificaciones de las series actuales que permitieran incluir en ellas las líneas descubiertas; las cuales, por otra parte, no parece, por su situación ni demás caracteres, observados comparativamente a las demás líneas, que puedan fácilmente ser seriadas con ellas.

---

(1) A. del Campo: *Anales Soc. Esp. de Física y Química*, XVII, pág. 14-21, octubre 1919.

Con idéntico resultado negativo se han hecho investigaciones análogas respecto de las series de dobletes que se conocen como correspondientes al espectro del átomo de calcio ionizado.

Las líneas en cuestión han tenido forzosamente que venir a aumentar el número de las líneas *no clasificadas* de este espectro, y sobre ellas ha sido preciso, por consiguiente, fijar detenidamente la atención.

3. Si se limita la observación a este género de líneas y se las busca a lo largo del espectro, sorprende inmediatamente el hecho de que muchas de las que quedan por clasificar figuren precisamente entre *las más intensas;* y a poco que se repita su examen, se advierte inmediatamente que no se trata por lo general *de líneas sueltas,* sino más bien *de grupos de seis líneas* cuando menos, que guardan, por su estructura, con el grupo objeto del presente estudio, una muy estrecha analogía.

Consultando antecedentes nos hallamos con que Kayser dice textualmente (1): «En el espectro del calcio se encuentran aún numerosas regularidades; en primer lugar se hallan dos tripletes que no pertenecen a las series

$$\left.\begin{array}{l} 4318 \,.\, 80 \\ 4299 \,.\, 14 \\ 4289 \,.\, 51 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 105 \,.\, 9 \\ \nu_2 = 52 \,.\, 2 \end{array} \quad \text{y} \quad \left.\begin{array}{l} 4847 \,.\, 22 \\ 4823 \,.\, 04 \\ 4807 \,.\, 47 \end{array}\right\} \begin{array}{l} \nu_1 = 103 \,.\, 4 \\ \nu_2 = 67 \,.\, 2 \end{array}$$

de ellos, el segundo desvanecido hacia el ultravioleta; además, hemos encontrado tres dobletes con las diferencias de oscilación

$$\nu = 105 \,.\, 1 \qquad \nu = 105 \,.\, 9 \qquad \nu = 102 \,.\, 7$$

. . . . . .

Es de notar, para dar a estos hechos la importancia debida, que en las series de tripletes del calcio, así en la *principal* como en las dos secundarias, *neta* y *difusa,* las diferencias de frecuencia entre las líneas que constituyen aquéllos, son precisamente 105,8 y 52,2, como en los dobletes y en el primero de los tripletes *no seriados* que Kayser indica.

Saunders, después de intentar la ordenación de todo el espectro del calcio, escribe el siguiente párrafo (2), en el que se han destacado determinadas observaciones que pueden tener particular interés:

«Existen finalmente *ciertos curiosos grupos de líneas, seis por*

---

(1) *Handbuch der Spectroscopie,* II, pág. 358.

(2) *Astroph. Jour.,* *32,* 166, 1910, *Series in spectra of* Ca. Sr, Ba.

grupo, en los que se incluye un triplete con las mismas separaciones que los tripletes principales; un par con la misma separación que las dos primeras líneas del triplete, y, por fin, una línea suelta. Generalmente son muy intensos e invertibles. Pueden ser considerados como una nueva clase de tripletes *complejos,* pero sin clara relación con las demás líneas con quienes están mezclados. Constituyen la *más sorprendente estructura* entre las líneas no clasificadas, y *sería por demás interesante encontrar la clave de su distribución.*»

Saunders no vuelve a insistir más sobre estos grupos en su trabajo posterior sobre el espectro del calcio (1), limitado a la parte clasificable del mismo.

Fowler, en una reciente publicación (2), dice también lo que sigue:

«Hay algunos interesantes tripletes y dobletes que no pertenecen al sistema regular, aunque sus separaciones son idénticas con las observadas en las series. Estos y las más brillantes líneas no clasificadas se incluyen en las tablas, puesto que ulteriores investigaciones de posibles series o combinaciones son muy deseables.»

Con anterioridad a todos los espectroscopistas citados, parece que Rydberg (3) había señalado ya los grupos indicados por Saunders y algún otro de siete líneas no menos interesante, si bien alguno de ellos ha sido completado posteriormente por Kayser.

4. Los dos *grupos complejos* a que Saunders se refiere en el párrafo que de dicho autor ha sido antes transcrito, y uno de los que encierra uno de los tripletes señalados por Kayser, son los siguientes (figuras B y C), según las medidas de Crew y Mc. Caulay (4)

	λ	int.ª		λ	
	4318 . 648 I . A .	(25)		3009 . 212 I . A .	(3)
	07 . 738	(7)		06 . 864	(4)
	02 . 525	(30)		00 . 865	(2)
[1]	4298 . 989	(20)	[2]	2999 . 651	(2)
	89 . 363	(30)		97 . 309	(3)
	83 . 008	(30)		94 . 953	(3)

(1) *Astroph. Jour*, *52*, 265, 1920, *Avisiou of the series in the Spectrum of Calcium.*

(2) *Report on series in line spectra*, 1922, pág. 126.

(3) *Beitrage zur Keuntnis der Linienspektren*, Wied. Ann.. *52*, 119, 1894.

(4) *Astroph. Journ.*, *39*, 29, 1914.

Reduciendo al vacío y a 0° las medidas anteriores y hallando las frecuencias correspondientes, resulta, respectivamente,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \nu \\ \Delta = 105.85 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots 23148.89 \\ \qquad 207.52 \cdots\cdots\cdots \\ \qquad 235.64 \cdots \end{array} \right. \\ \Delta = \ \ 52.29 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots\cdots 254.74 \\ \cdots\cdots\cdots 306.93 \\ \qquad 341.52 \cdots \end{array} \right\} \Delta = 105.88 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \nu \\ \Delta = 105.88 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots 33221.64 \\ \qquad 247.60 \cdots \\ \qquad 314.04 \cdots \end{array} \right. \\ \Delta = \ \ 52.28 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots\cdots 327.52 \\ \qquad 358.56 \cdots \\ \cdots\cdots\cdots 379.80 \end{array} \right\} \Delta = 105.96 \end{array}$$

En cuyos esquemas se pone bien de manifiesto la particular estructura de estos grupos de que antes se hizo mención.

Si con dicha especial distribución a la vista se trata de inquirir si el grupo nuevo de seis líneas a que este trabajo se refiere, y cuyo aspecto externo con los grupos anteriores es tan parecido, la posee semejante, resulta lo siguiente:

$$[3] \quad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \lambda \\ 2565.08 \ \ \text{I.A} \\ \qquad 64.08 \\ \qquad 58.90 \\ \qquad 58.27 \\ \qquad 57.25 \\ \qquad 54.86 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \nu \\ \Delta = 105.71 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots 38972.98 \\ \qquad 988.17 \cdots \\ \qquad 39066.96 \cdots \end{array} \right. \\ \Delta = \ \ 52.15 \left\{ \begin{array}{l} \cdots\cdots\cdots 078.69 \\ \qquad 093.18 \cdots \\ \cdots\cdots\cdots 130.84 \end{array} \right\} \Delta = 105.01 \end{array}$$

Es decir, que posee una estructura *rigurosamente idéntica* a la de los grupos anteriores. Tres de sus líneas guardan entre sí las diferencias de frecuencia que corresponden a un triplete de serie; otras dos tienen la misma que la mayor del triplete, y existe finalmente la línea suelta que Saunders advirtió en los grupos en cuestión.

Se trata, pues, de un *nuevo grupo complejo*, idéntico a los antes conocidos, y si aquéllos figuran entre las líneas no clasificadas del calcio, no es de extrañar que las que componen el último se hayan resistido a ser seriadas; pero este carácter negativo, en virtud de la coincidencia estruc-

tural que acaba de ser notada, resulta ahora provisto de un valor de que antes carecía, ya que analogía tan completa entre los tres grupos de líneas constituye indudablemente, a falta de otro argumento teórico de mayor fuerza, la conexión numérica que antes se echaba de menos para confirmar plenamente la exactitud de la *atribución química* a que se había llegado por una vía puramente experimental, y pone a la vez de manifiesto el rigor a que es preciso llegar en este aspecto del análisis espectral cuando se trata de identificar líneas antes no observadas, y a las que falta, por tanto, el aval que significa la coincidencia repetida de múltiples experimentadores.

5. Existen en el espectro del calcio otros dos grupos de líneas muy intensas, en la región visible, a las que, a primera vista al menos, no es posible atribuir una configuración semejante a las anteriores.

Es el uno, el grupo de siete líneas (fig. D), señalado por Rydberg (1), cuyas longitudes de onda, frecuencias y regularidades advertibles son las siguientes:

	λ		ν	
	5602.829 I.A.		17843.17	
	01.283	Δ = 13.85	848.09	Δ = 26.68
	5598.484		857.02	
[4]	94.464	Δ = 13.92	869.85	Δ = 26.75
	90.109	Δ = 52.82	883.77	
	88.746		888.13	Δ = 26.07
	81.973		909.84	

Comparándolo con el segundo de los grupos que antes fueron examinados, se observan entre ambos las siguientes analogías:

	ν			ν	
	—			33221.64	Δ = 25.96
	—			33247.60	
	17843.17		Δ = 105.88	33314.04	
	848.09	Δ = 13.85	Δ = 105.96	—	Δ = 13.48
Δ = 52.82	857.02			33327.52	
	869.85	Δ = 26.75		—	Δ = 26.04
	883.77		Δ = 52.28	33353.56	
	888.13	Δ = 26.07		—	Δ = 26.24
	909.84			33379.80	
	[4 bis]			[2 bis]	

(1) Loc. cit.

pero no obstante ellas, es imposible hallar, en el grupo de la izquierda, las diferencias 105,90, que fué fácil advertir antes en el de la derecha; no parece sino que a ambos grupos sobran o faltan líneas para identificarse entre sí, por lo que hace a su estructura, pero esto no pasa de ser una pura abstracción, porque intentado en la práctica por diversos medios y con aparatos de dispersiones diversas obtener las supuestas líneas vacantes, ha resultado absolutamente infructuosa la empresa, sin que haya posibilidad de variar la composición de cada grupo.

El otro grupo complejo a que antes se hace alusión es el que, formado por un conjunto de líneas intensas las unas, y menos intensas las otras, y con medidas de Crew y Mc. Caulay, figura a continuación:

	λ		ν
	6508 . 752	I . A (1)	15359 . 68
	6499 . 648	(4)	381 . 19
	93 . 789	(8)	395 . 07
	71 . 659	(5)	447 . 72
[5]	62 . 576	(9)	469 . 42
	55 . 606	(3)	486 . 13
	49 . 811	(7)	500 . 04
	39 . 086	(9)	525 . 84
	17 . 710	(0 . 5)	578 . 57

Un primer examen de la constitución del grupo citado, en el que existen algunos de los pares señalados por Kayser y Runge con separación Δ = 105 próximamente, y del que después nadie se ha ocupado desde este punto de vista, conduce a poner de manifiesto las siguientes diferencias semejantes a las antes observadas:

15359 . 68···
Δ = 21 . 51
·····381 . 19···
Δ = 13 . 88
···395 . 07···
Δ = 52 . 65
447 . 72···
Δ = 21 . 70
Δ = 104 . 94···
Δ = 104 . 97···
469 . 42···
Δ = 52 . 32
···486 . 13···
Δ = 13 . 91
···500 . 04···
Δ = 25 . 80
525 . 84···
Δ = 52 . 73
578 . 57···

Adviértese en el grupo anterior una gran complejidad, en la que, no obstante, no resalta de manera clara una estructura parecida a la de los grupos primeros, por lo que, del mismo modo que en el caso anterior, este grupo ha sido objeto de un estudio experimental particular.

En cuanto al foco luminoso, se ha procurado, de acuerdo con las enseñanzas del principio, mantenerlo siempre con una reserva de calcio libre, empleando calcio metálico mezclado con un cuerpo reductor, o empleando un arco a cuyo polo positivo se suelda al rojo un trozo de carburo cálcico cristalizado, con cuya disposición se ha podido comprobar que se obtienen los mismos resultados que en la primera.

En cuanto al medio dispersivo, que en la región ultravioleta fué un espectrógrafo Hilger, modelo «Arc», con un prisma Cornu en cuarzo de 60°, fué reemplazado en esta región por un espectrógrafo Litrow de red plana, existente en el Observatorio Astronómico de Madrid, con el cual, y gracias a la amabilidad de los astrónomos señores Vela y Carrasco, fueron obtenidas algunas fotografías.

En cuanto a las placas empleadas, fueron las ortocromáticas Wraten sensibilizadas para el rojo y reveladas con amidol.

De este modo se ha conseguido una imagen del grupo de líneas en cuestión, mucho más intenso que los anteriormente examinados. según aparece en la figura E de la lámina adjunta, y en el que la mayor dispersión empleada ha permitido obtener resultados interesantes.

6. En los clichés obtenidos como queda dicho, aparecen en el grupo estudiado, como formando parte del mismo, dos líneas más, relativamente intensas, cuyas longitudes de onda, en I. A., son, respectivamente,

$$\lambda = 6516{,}31 \quad \text{y} \quad 6464{,}27,$$

que no aparecen tabuladas; de ellas, la última tan próxima a la 6462,576, que el halo de ésta, generalmente fuerte por ser una de las más intensas líneas del grupo, y aparecer casi siempre invertida, enmascara o cubre casi por completo a la otra.

Aparecen, además, algunas líneas débiles que corresponden a las intensas del estroncio y bario, que figuran como impurezas, y es de notar que una de ellas, la 6482,85, que coincide casi con una línea débil del bario, aparece aquí con una intensidad muy superior a la que poseen otras mucho más fuertes de dicho metal.

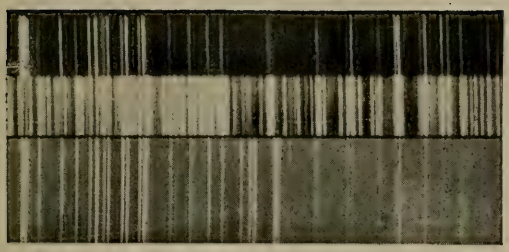


Fig A

Fig. D

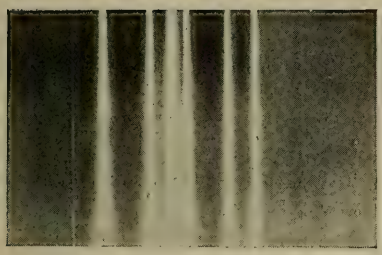


Fig. B

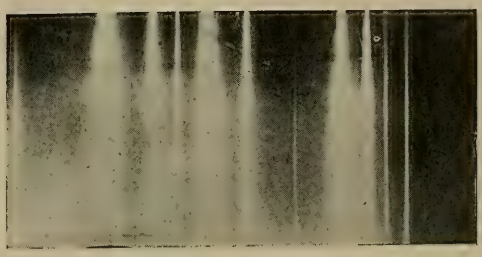


Fig. E

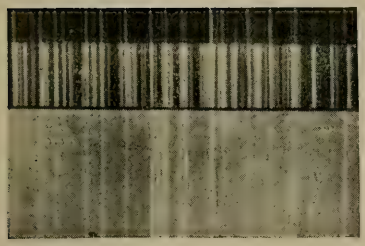


Fig. C

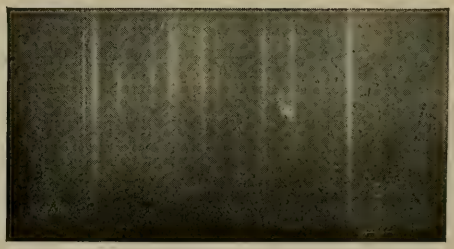


Fig. F

LÍNEAS NO SERIADAS EN EL ESPECTRO DEL CALCIO

(Las figuras A y F muestran los grupos nuevos encontrados)

Tomando en cuenta las dos nuevas líneas mencionadas, se advierte ahora en el grupo la siguiente constitución:

λ	ν	
6516 . 31	15341 . 86	
	15359 . 68	
	381 . 19	Δ = 105 . 84
[5 bis]	395 . 07	Δ = 105 . 70
	447 . 72	
Δ = 104 . 94		
6464 . 27	465 . 38	
Δ = 104 . 97		
	469 . 22	Δ = 52 . 32
	486 . 13	
	500 . 04	
	525 . 84	
	578 . 57	

superpuesta indudablemente a otra más compleja, y en la que existen, a no dudar, el triplete 105,84 — 52,32 y el doblete 105,70; en cuanto a la línea aislada, puede adoptarse alguna de las otras, con cierta arbitrariedad por el pronto, y salvo lo que en el resto de la estructura pueda un examen más concienzudo hacer aparecer.

Aparentemente, al menos, resulta aquí, por consiguiente, un nuevo *grupo complejo*, de la misma distribución que los tres primeramente examinados.

7. La constitución de algunos de los grupos anteriores, en relación con la teoría de los *quanta*, ha sido estudiada recientemente por R. Götze (1), quien se ha fijado de un lado en los grupos [**1**] y [**2**], de seis líneas, y de otro, en el [**4**], de siete, en unión de otros grupos semejantes que aparecen en los otros metales alcalino-térreos.

Las líneas que constituyen el primero fueron estudiadas, desde el punto de vista del fenómeno de Zeemann, por Moore (2), quien halló una descomposición semejante en todas ellas, de acuerdo con la regla de Preston, en la que la separación de los componentes era igual a 1,66, teniendo la separación normal, correspondiente al campo estudiado, un valor

(1) *Annalen der Physik*, *66*, 285, 1921.
(2) *Astroph. Journ.*, *33*, 384, 1911.

$a = 1{,}105$; como $1{,}66 = 3\,\frac{a}{2}$, Götze considera los dos grupos [1] y [2] como grupos de combinación de los niveles de energía atómica $p_i\,p_j$, con la discontinuidad $3\,\frac{a}{2}$. En efecto, disponiendo dichos grupos según el esquema de Rydberg resulta

				(15) 23207 . 52			—	p'_3
				47 . 22				
	(15) 23148 . 89	105 . 85	(15) 23254 . 74		52 . 29	(15) 23306 . 93		p'_2
[6]	86 . 75		86 . 78					
	(20) 23235 . 64	105 . 88	(15) 23341 . 52			—		p'_1
				(3) 33314 . 04			—	p'_3
				13 . 48				
	(3) 33221 . 64	105 . 88	(1) 33327 . 52		52 . 28	(3) 33379 . 80		p'_2
[7]	25 . 96		26 . 04					
	(5) 33247 . 60	105 . 96	(2) 33353 . 56			—		p'_1
	p_1		p_2			p_3		

y según la interpretación de Götze, de acuerdo con la teoría de Landé, la colocación de sus líneas se adapta a los números de *quanta* internos, corrientemente aceptados en el nivel p, y a la regla de selección de Sommerfeld, como indica el esquema representado por la figura 1.ª, donde las flechas de trazos representan diferencias o saltos rechazados por el mencionado principio de selección.

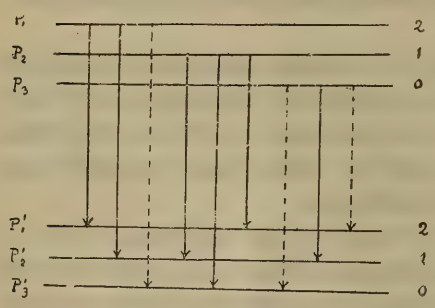


Fig. 1.ª

El grupo [4], de siete líneas, es considerado por Götze como triplete de los que Popow ha calificado de «simetría oblicua», formado por la combinación de términos d elevados; y buscando a los tres *quanta* internos 3, 2, 1, que se admiten en los niveles d, d_2 y d_3, otros tres números de *quanta* tales, que combinados con los anteriores resulten siete diferencias de *quanta*, iguales a 0, ó ± 1, que permite el principio de selección de Sommerfeld y Landé, halla que deben ser también 3, 2, 1 en la forma que indica la figura 2.ª, donde, como an-

tes, las flechas de puntos indican diferencias no permitidas por aludido principio de selección.

Y, en efecto, la disposición del grupo [4], según el esquema de Rydberg, no puede estar más de acuerdo con lo anterior, según puede verse a continuación:

	—				(8)	17843 . 17	13 . 85	(10)	17857 . 02			d'_3
						26 . 20			26 . 75			
	(8)	17848 . 09	21 . 28	(15)	17869 . 37	14 . 40	(8)	17883 . 77				d'_2
[8]		40 . 04			40 . 47							
	(20)	17888 . 13	21 . 71	(8)	17909 . 84			—				d'_1
		d_1			d_2				d_3			

(En el esquema así dispuesto, puede advertirse que las diferencias obtenidas en las líneas horizontales son precisamente las correspondientes a la serie llamada *fundamental*, de *Bergman* o de *tripletes estrechos*, así como en los grupos [1] y [2] son las correspondientes a las series *principal*, *neta* y *difusa.)*

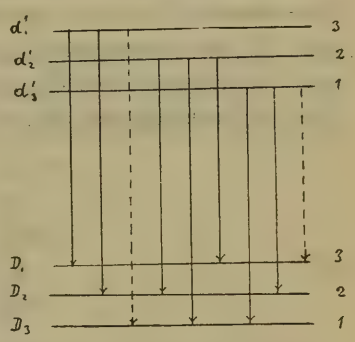


Fig. 2.ª

Igualmente las intensidades, representadas por los números entre paréntesis, coinciden con las que se deducen de las figuras, pues sabido es que, según Sommerfeld, las líneas de mayor intensidad son aquellas que corresponden a la caída entre dos niveles, cuya diferencia de *quanta* internos es igual a la diferencia de *quanta azimutales* que hay entre aquéllos.

8. Parece deducirse de lo anterior que los grupos complejos del espectro de calcio que en este trabajo se estudian, o bien presentan en su estructura las separaciones 105,90 y 52,25 que próximamente caracterizan a las series *principal* y *secundarias* del espectro del átomo neutro de este metal, y entonces pueden ser considerados como grupos *pp'* de discontinuidad $3\frac{a}{2}$, o bien poseen aquellas otras separaciones 22 y 14, próximamente, que se observan en la serie *fundamental* del mismo metal, en cuyo caso hay que considerarlos como grupos *dd'* de simetría oblicua, que, a juzgar por medidas precisas hechas en grupos *homólogos* del

estroncio, deben corresponder, desde el punto de vista del efecto Zeemann, a discontinuidad múltipla de $\frac{a}{6}$.

No obstante lo anterior, la comparación de los esquemas [**4** bis] y [**2** bis] del párrafo 5, correspondientes a tipos de ambas clases, sugiere las siguientes consideraciones:

1.ª Aparecen efectivamente, en ambos esquemas, sitios ocupados o vacantes para nueve líneas; en el uno, el *dd'* [**4** bis], sólo ha sido posible hallar experimentalmente siete, y las dos que faltan son precisamente las $d_3d'_1$ y $d_1d'_3$ que, según la disposición de Götze (fig. 2.ª), no son posibles por la regla de selección de Sommerfeld; en el otro grupo [**2** bis] del género *pp'*, faltan tres, que son justamente las $p_1p'_3$, $p_3p'_3$ y $p_3p'_1$ imposibilitadas de existir por la misma razón; es decir, que queda explicada perfectamente la imposibilidad de variar experimentalmente la composición de los grupos en cuestión.

2.ª Si la diferencia entre ellos queda perfectamente marcada, no es posible cerrar los ojos ante las analogías que ofrecen a no dudar los citados esquemas, las cuales aparecen resaltadas, si en la disposición de Rydberg [**7**], que corresponde al grupo [**2**], se reemplazan las líneas posibles por las que parecen homólogas suyas en el esquema [**4** bis], dejando vacíos los demás lugares; así resulta lo siguiente:

		17843 . 17		—
		13 . 85		
	—	17857 . 02	52 . 82	17909 . 84
[**9**]		26 . 75		
	—	17883 . 77		—

es decir, que en las cuatro líneas del grupo [**4**] que pudieran llamarse *equivalentes* a las homólogas del [**2**], su correspondencia es tal, que las diferencias verticales y una de las horizontales son *idénticas;* hasta tal punto, que de no existir las otras tres líneas de dicho grupo, o de ignorarse su constitución, habría motivo para suponer que correspondían a un grupo *pp'* o $3\frac{a}{2}$ en vez de corresponder a un grupo *dd'*; este hecho por sí sólo, y mucho más si se tiene en cuenta que la concordancia entre las diferencias verticales indicadas es muy superior a la que existe entre los dos grupos *pp'* [**6**] y [**7**], y que podría hacerse también un razonamiento inverso con respecto al grupo *dd'*, llevan al ánimo la sospecha de que entre ambos sistemas, al parecer tan distintos, debe haber un cierto parentesco aún no bien elucidado.

9. Sentada la existencia de los dos sistemas de grupos complejos a que hacen referencia los párrafos anteriores, toca ahora considerar si es posible encajar en ellos los dos grupos nuevamente hallados: uno, el grupo [**3**], descubierto en su totalidad, con cuyo estudio comienza el presente trabajo, y otro el grupo [**5** bis], hallado nuevo en ciertos detalles, y de cuya estructura más compleja hubo de darse idea en los párrafos 5 y 6.

Por lo que toca al primero, el asunto es sencillo; basta presentar el grupo según el esquema de Rydberg:

			(3) 39066 . 96		
			11 . 73		
(2) 38972 . 98	105 . 71		(3) 39078 . 69	52 . 15	(3) 39130 . 84
15 . 19			14 . 59		
(4) *38988 . 17*	105 . 01		(3) 39093 . 18		

para comprender inmediatamente, por su exactísima adaptación a los [**6**] y [**7**], incluso por lo que toca a la distribución de las intensidades, que se trata de un nuevo grupo $3\frac{a}{2}$, de la constitución correspondiente a las combinaciones pp'.

10. No resulta tan sencillo el encaje del grupo [**5**]; en efecto, si se escriben en una disposición semejante a la anterior, solamente las líneas que habían sido señaladas en la lista [**5** bis] como formando un grupo análogo a los [**1**], [**2**] y [**3**], se obtiene:

			(4) 15381 . 19		
			66 . 53		
(1) 15341 . 86	105 . 84		(5) 15447 . 72	52 . 32	(7) 15500 . 04
[**10**] 17 . 82			17 . 66		
(1) 15359 . 68	105 . 70		(2) 15465 . 38		

Fácilmente se perciben dos anomalías: una, que las intensidades no guardan la situación debida, pues la línea más fuerte, que debía ser la $p_1p'_1$, o sea la línea inferior de la primera columna de la izquierda, no lo es; siéndolo, en cambio, la $p_3p'_2$, o sea la última de la derecha; otra, que las diferencias verticales de la columna central, en vez de ser decrecientes hacia arriba, son crecientes; sin que sea posible variar el sentido, sustituyendo la línea 15381.19 que, como se dijo oportunamente, resultaba un poco arbitrariamente elegida, por la 15395,07, que sería la única de la lista por quien sería dado reemplazarla con igual arbitrariedad, o por la $\lambda = 6482{,}85$ si se admitía la existencia en el calcio de una línea semejante, para explicar la anomalía de intensidad antes observada; y aunque esto último

puede tener fácil explicación, resulta claramente que este grupo de líneas no responde, al menos exactamente, a la combinación *pp'*. Sin examinar de nuevo el grupo [**5** bis] en toda su complejidad, con el detenimiento necesario, para tratar de inquirir cuál pueda ser su verdadera estructura, puede desmenuzársele, por decirlo así, del modo siguiente:

Existen en él tres pares de líneas cuya diferencia de frecuencia es 52,50 próximamente; dos, con la de 22 próximamente; otros dos, con la de 14; alguno con la de 26, y cuatro con la de 105; algunos de ellos son los siguientes:

								15447 . 12			
								52 . 65			
15341 . 86	*17.82*	15359 . 68	*21.51*	15381 . 19	*13.88*	15395 . 07					
105 . 86		*105 . 70*		*104 . 94*		*104 . 97*					
15447 . 72	*17.56*	15465 . 38	*20.75*	15486 . 13	*13.91*	15500 . 04	*25.80*	15525 . 84			
								52 . 73			
								15578 . 57			

El grupo de seis líneas que aparece encerrado en el rectángulo punteado es digno de atención, porque se halla formado por dos tripletes cuyas separaciones horizontales son *exactamente* las que corresponden a la *serie fundamental* del calcio, y antes han sido señaladas como distintivas *de los grupos* dd' *de simetría oblicua*, mientras que sus separaciones verticales corresponden justamente a las horizontales de los grupos *pp'*; si se pretende completar aquellos dos grupos posibles, sólo se encuentra la pareja $\left.\begin{matrix}15447 . 72\\15469 . 42\end{matrix}\right\}\Delta = 21 . 70$ que podría acaso pertenecer a uno de ellos, pero no se halla el correspondiente del otro, ni los dos pares que hacen falta con la separación 13,90. Realmente, no parecen estos dos tripletes, sino los *centrales*, formados por las líneas $d_1d'_2$, $d_2d'_2$ y $d_3\,d'_2$, de dos grupos *dd'*; la ausencia de las demás líneas de estos dos supuestos grupos produce la misma apariencia que si se tratara de la combinación de niveles $d_1d_2d_3$ y D' con los *quanta* internos 3, 2, 1 y 2 que respectivamente les corresponden, según puede apreciarse en la figura 3.ª

Ahora bien: si en el grupo de líneas últimamente señalado se consideran las tres inferiores de la derecha,

15486 . 13 *13.91* 15500 . 04 *25.80* 15525 . 84

resulta patente, comparándolas con el grupo *pp'* [2], que forman también entre sí, el *triplete central* vertical de un grupo *pp'*, con *separaciones verticales* idénticas a las del dicho grupo [2], *las mismas* que en párrafos anteriores suscitaban las analogías entre los dos sistemas de grupos; es decir, que en una *dirección* perpendicular a la anterior, esas tres líneas, dos de las cuales pueden formar parte de una posible combinación *d*D', parece que integran también otra combinación homóloga de la anterior, entre los niveles p_1, p_2, p_3 y P'.

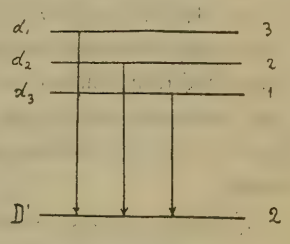


Fig. 3.ª

Se ve, pues, que en este grupo existen no sólo las separaciones horizontales 105,70 y 52,30 de los grupos *pp'*, sino también las separaciones verticales 13,80 y 26 de alguno de ellos, y, sin embargo, no se puede identificar como perteneciente a dicho sistema; existen repetidas las separaciones horizontales 21 y 13,90 de los grupos *dd'* y tampoco es posible incluirlo totalmente entre ellos; indudablemente participa de ambos o corresponde a un tipo de grupos complejos aún no bien establecido.

Lo que sí es indudable es que esta coparticipación de las líneas del grupo, en los dos sistemas señalados por Götze, que acaso no sea sino la expresión de una simultaneidad de movimientos dentro del átomo, en los electrones que las originan, hace pensar de nuevo en el parentesco que debe existir entre dichos grupos de combinación, y pone en evidencia nuevamente la extraordinaria complejidad del grupo estudiado, cuyo esclarecimiento bien merece la atención de los investigadores.

11. Pero dejando a un lado todo lo relativo al origen probable de este grupo de líneas, y conservando solamente el hecho de que en él pueden escogerse cinco líneas que pueden ordenarse, según indica el esquema [10], o [5 bis], de un modo que pudiera llamarse *paralelo* al de los grupos [1], [2] y [3], salta a la vista, al compararlo con éstos, una nueva forma de simetría.

Considerando reducidos todos los cuatro grupos citados a una sola línea, o escogiendo de todos ellos, por ejemplo, la de menos frecuencia para que los represente, resulta que los grupos [3], [1] y [10] pueden constituir un conjunto como el siguiente:

[3]	Δν	[1]	Δν	[10]
38972 . 98	*15824.07*	23148 . 89	*7807.03*	15341 . 86

Aquí aparece, sin duda alguna, un enorme triplete, cuyas separaciones guardan entre sí la misma relación que las de los tripletes 105,70 y 52,20 que figuran en cada uno de los grupos complejos representados; pero hay más: cada uno de los números que expresan las referidas separaciones del gran triplete guardan con los que representan el pequeño triplete otra estrecha y notable conexión, a saber: $15824{,}07 \times 10^{-2}$ es igual, con la aproximación que cabe en este género de relaciones numéricas, a $3 \times 105{,}74/2$ y $7807{,}03 \times 10^{-2}$ igual, del mismo modo, a $3 \times 52{,}05/2$; o en otros términos, las separaciones ahora halladas son exactamente el mismo múltiplo entero de las correspondientes a los tripletes parciales que integran cada grupo, puesto que si se representan estas últimas por A y A/2, las nuevas son precisamente 150 A y 150 A/2, respectivamente.

El hecho es tanto más digno de ser notado, cuanto que expresado en la primera de las dos formas expuestas, es decir, en la que indica que la centésima parte de las separaciones ahora halladas es justamente igual a *tres veces la mitad* de las antiguas, no puede por menos de traer a la memoria que las líneas del grupo [**1**] central de ese gran triplete, experimentan una descomposición en el campo magnético, cuya separación, página 226, es precisamente *tres veces la mitad* de la separación normal correspondiente, por lo que los grupos [**1**] y [**3**] son considerados como de discontinuidad $3\,\frac{a}{}$, y el [**10**] tiene con dicho sistema las relaciones estrechas que antes se pusieron de manifiesto.

12. Pero si lo expuesto en el párrafo anterior tiene algún valor y responde a alguna realidad, sería preciso que no se tratara de un hecho aislado, y para elucidar esta cuestión, tanto más interesante, cuanto que el grupo [**2**] no figura en el conjunto anterior, se han hecho diversas indagaciones en el espectro del calcio, a uno y otro lado del mencionado grupo.

Y en efecto, operando en la forma que se describe en el párrafo 5, con el arco saltando entre el carbón y el carburo cálcico, se observaron con el espectroscopio de visión directa un grupo de líneas no débiles, pero muy fugaces, que de vez en vez hacían su irrupción en el campo visual; enfocando sobre la hendidura, la región del arco inmediatamente al lado del polo de carburo, se consiguió por fin fotografiarlas, si bien, como puede verse en la figura F del fotograbado adjunto, no con la suficiente claridad y finura para obtener medidas de rigurosa confianza; no obstante esta falta de garantía, la precisión obtenida puede ser suficiente para enjuiciar acerca del extremo propuesto.

Las líneas en cuestión son las siguientes:

	λ			ν	
	5712 . 83	(1)		17499 . 62·····	Δ = 57 . 44
	23 . 56	(3)		·····466 . 82	
	31 . 64	(2)		442 . 18·····	··· ?
	35 . 79	(4)		429 . 57·····	·····
[11]	37 . 62	(4)	Δ = 105 . 15	—	
	43 . 42	(5)		—	
	47 . 01	(1)		—	Δ = 99 . 42
	49 . 43	(00)		—	
	58 . 22	(5)		·····361 . 67	
	64 . 87	(2)		341 . 60·····	

La línea 5731,64 ha sido muy difícil de medir, y aunque alguna vez se ha obtenido para ella el valor más conveniente 5730,07, se ha respetado el primero, por ser en realidad medio de los valores más repetidamente obtenidos; pero que no es el valor que le corresponde, lo dicen bien a las claras los valores $\Delta\nu$ que figuran adjuntos; como se ve, el valor 99,42 dista por defecto del que parece debe corresponderle, tanto como el 57,44 dista por exceso del suyo, y ello pone de manifiesto que, mientras los dos valores extremos están bien, no así el central, que con la frecuencia próxima a 17446,95, que corresponde al valor $\lambda = 5730{,}07$ que alguna vez se obtuvo para dicha línea, quedaría con su valor conveniente. Si se coloca el grupo indicado, según la disposición de Rydberg, resulta

			(4) 17429 . 57			
			12 . 63			
	(2) 17341 . 60	99.42	(4) 17442 . 18 (*2*)	57.64	(1) 17499 . 62	
[11 bis]	*20 . 07*		*24 . 64*			
	(5) 17361 . 67	105.15	(3) 17466 . 82			

y en él se advierte de nuevo que el valor 17442,18 debe ser otro, para que las dos diferencias verticales homólogas sean iguales; al mismo tiempo se obtiene la impresión de haberse hallado otro grupo *pp'*, con cuya simetría concuerdan rigurosamente las intensidades.

13. No ha sido posible hallar otro grupo, que, buscado a la distancia conveniente, debía caer en el infrarrojo, donde no son aún muy abundantes las medidas, pero entre las que se perciben fácilmente algunos pares con $\Delta\nu = 105{,}20$; sin embargo, la línea *más intensa* de esta región, una

de las muchas descubiertas por Paschen (1), a la que corresponden los valores $\lambda = 10345{,}0$ (500) y $\nu = 9663{,}89$, resulta colocada *precisamente* a la distancia justa, según puede verse a continuación, donde los grupos [**2**] y [**10**] se hallan representados por las líneas de máxima frecuencia, que son las que resultarían homólogas de la citada radiación infrarroja:

[**2**]	$\Delta\nu$	[**11**]	$\Delta\nu$	
33379 . 80	*15880 . 18*	17499 . 62	*7835 . 73*	9663 . 89

Comparado este conjunto con el presentado antes en el párrafo 11, se ve que la concordancia es notoria, y queda con ello avalorada aquella forma de regularidad.

14. Si por un escrúpulo perfectamente justificado se rechaza, a pesar de lo anterior, el intercalar la línea de Paschen en este sistema, por tratarse de una línea sola y no un complejo, aunque quepa la presunción de que tal grupo pueda algún día descubrirse, no por ello perdería interés la regularidad que acaba de exponerse.

En efecto, se tendría de un lado el gran triplete formado por los grupos [**3**], [**1**] y [**10**], con separaciones múltiplas de las de los tripletes normales; de otro, el gran doblete constituído por los grupos [**2**] y [**11**], cuya separación coincide con la mayor del triplete anterior, y aun podría señalarse un grupo aislado, el [**4**], al que no se le ha encontrado compañero y que realmente difiere de los demás. Es innegable que la descripción de este conjunto se ajusta en un todo a la dada por Saunders de los componentes del mismo por él conocidos, y que, por muy fantástica que parezca, revela, sin duda alguna, que no representa cada grupo el límite máximo de complejidad.

Si se tiene en cuenta, además, lo antes hallado respecto a las relaciones numéricas entre las separaciones de estos grandes tripletes y las de los tripletes normales; si se fija la atención también en que las separaciones de estos últimos guardan a su vez una relación numérica con la sepación normal, a, hallada por Moore al estudiar el fenómeno de Zeemann en las líneas del grupo [**1**], por cuanto 105,80 es casi exactamente igual a 96 a ($a = 1{,}105$), parece haber pretexto suficiente para suponer que el conjunto de lo últimamente expuesto permite advertir cómo el referido fenómeno de Zeemann no es sino la continuación por un medio artificial, y en términos inasequibles a la observación directa, de un fenómeno producido espontáneamente en el átomo por la sola intervención de las fuerzas naturales.

* * *

(1) *Ann. d. Physik.*, *29*, 1909.

Como conclusiones más interesantes, que parecen deducirse del trabajo anterior, pueden mencionarse las siguientes:

1.ª Se han encontrado, por razonamientos químicos aplicados a la llama del arco, los grupos de rayas nuevas [**3**] y [**11**], así como algunas otras en el [**10**], y se ha demostrado, por razones de orden teórico y experimental, que corresponden al espectro del calcio.

2.ª Se ha comprobado que dichas líneas nuevas constituyen grupos complejos análogos a los descritos por Saunders; se ha encontrado una distribución parecida en las que constituyen el grupo [**10**], y se ha discutido y determinado el origen que había que atribuir a dichos grupos, según las dos clases halladas por Götze, según las teorías de Sommerfeld y Landé.

3.ª Se ha encontrado una distribución de dichos grupos complejos a lo largo del espectro del calcio, formando *conjuntos* de complejidad superior, aunque ajustada a normas semejantes, que parece adaptarse a un nuevo tipo de regularidad, o constituir al menos un sistema digno de ser notado; siendo este camino, acertado o no, un primer intento hecho en la ordenación de los grupos no seriables existentes en este espectro, cuya generalización a otros podrá ser objeto de ulteriores investigaciones.

(Laboratorio de Investigaciones físicas.)

Flujo de gases a través de tubos capilares

por

J. Palacios

(Presentado por B. Cabrera en 14 de junio de 1922)

I

Introducción

Con objeto de determinar la velocidad de las bombas de vapor de mercurio empleadas en este laboratorio, intentamos medir la cantidad de aire que pasa a través de un capilar de pequeña sección y gran longitud cuando uno de sus extremos comunica con la atmósfera y el otro con un depósito en el que la bomba mantiene constantemente un grado elevado de enrarecimiento. Como los resultados obtenidos estaban en completo desacuerdo con las leyes conocidas hasta la fecha, juzgamos necesario estudiar el fenómeno con todo detalle. Antes de exponer nuestros resultados y su posible explicación, creemos conveniente dar algunas ideas generales.

Los primeros experimentos realizados con objeto de estudiar el paso de los gases por tubos en los que la longitud era muy grande comparada con el radio, fueron realizados por O. E. Meyer (1) y demostraron que era aplicable la ley descubierta por Poiseuille (2) para los líquidos viscosos, según la cual la cantidad Q de gas, medida por el producto de la presión y el volumen, que fluye en la unidad de tiempo a través de un tubo capilar entre cuyos extremos existe una caída de presión $p_1 - p_2$, viene dada por

$$Q = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{r^4}{l} p(p_1 - p_2) \qquad [1]$$

(1) O. E. Meyer: *Pogg. Ann.*, 127, 253, 1866.
(2) *Pogg. Ann.*, 109, 385, 1860.

donde

$$p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

es la presión media,

η el coeficiente de viscosidad del gas,

l la longitud del capilar,

r el radio.

De la ecuación [1] se deduce que la magnitud

$$G = \frac{Q}{p_1 - p_2},$$

es decir, el gasto cuando la caída de presión es igual a la unidad, viene dado por:

$$G = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{r^4}{l} p, \qquad [2]$$

y, por lo tanto, es proporcional a la presión media p.

La ecuación [1], aunque descubierta experimentalmente, puede deducirse aplicando las ecuaciones hidrodinámicas de los flúidos viscosos (1) y admitiendo que la capa flúida externa se halla completamente adherida a las paredes del tubo. Desde el punto de vista de la teoría cinética, se llega a la ecuación [1] admitiendo como exacta la ley de Maxwell referente a la independencia entre el coeficiente de viscosidad y la presión (2).

En el intervalo de una atmósfera; es decir, entre 760 mm. y 1 — 10 mm., la ley de Maxwell ha sido confirmada por la experiencia. En cambio, los experimentos de Kundt y Warburg (3) hicieron ver que al disminuir la densidad del gas por debajo de un cierto límite, el coeficiente de viscosidad, en lugar de permanecer constante, disminuye, siendo función lineal de la presión; en estas condiciones, el gasto será mayor que el calculado mediante la ecuación [2]. He aquí otra manera, más intuitiva, de presentar las cosas: la velocidad de los filetes gaseosos disminuye gradualmente desde el eje hasta la pared, pero el gas que está en contacto con las paredes del tubo, en vez de hallarse en reposo, se desliza a lo largo de las mismas. Será preciso, por lo tanto, corregir la ecuación de Poiseuille introduciendo un radio ficticio que exceda al verdadero en una magnitud ζ muy pequeña, que se denomina «coeficiente de deslizamiento».

---

(1) Véase, p. ej., Bouasse.

(2) O. E. Meyer, loc. cit.

(3) A. Kundt y E. Warburg: *Pogg. Ann.*, 155, 337, 1875.

De este modo, y teniendo en cuenta que ζ es muy pequeño, se obtiene

$$Q = \frac{\pi}{8}\frac{1}{\eta}\frac{r^4}{l}\left(1 + \frac{4\zeta}{r}\right)p(p_1 - p_2), \qquad [3]$$

$$G = \frac{\pi}{8}\frac{1}{\eta}\frac{r^4}{l}\left(1 + \frac{4\zeta}{r}\right)p. \qquad [3']$$

La razón teórica de las desviaciones halladas por Kundt y Warburg permaneció obscura hasta que se estudió la cuestión desde un punto de vista adecuado, a saber: mediante consideraciones cinético-moleculares. Esto es lo que hizo Knudsen (1), quien para ello comenzó por sentar la siguiente hipótesis fundamental: *cuando una molécula gaseosa choca con una pared sólida, la dirección de emergencia es independiente de la de incidencia; es decir, se halla regida por la ley del coseno, lo mismo que si se tratase del vapor procedente de una superficie líquida*. Gracia a esta hipótesis demostró Knudsen que cuando el recorrido libre medio es muy grande en comparación con el radio del tubo, el valor de Q debe diferir notablemente del obtenido mediante la fórmula [3], viniendo dado por

$$Q = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\pi r^3}{l}\frac{1}{\sqrt{\rho_1}}(p_1 - p_2), \qquad [4]$$

$$G = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{\pi r^3}{l}\frac{1}{\sqrt{\rho_1}}; \qquad [4']$$

donde ρ_1 es la densidad del gas a la temperatura del experimento y a la presión de una baria. Como se ve, el gasto correspondiente a una caída de presión dada es constante, y no proporcional a la presión media como ocurre cuando el recorrido libre medio es muy grande comparado con el diámetro del tubo. Esto hace que a presiones muy pequeñas (gases ultraenrarecidos) el flujo de un gas a través de un capilar adquiera valores inmensamente mayores que los previstos por la ley de Poiseuille.

El mismo Knudsen, y posteriormente Gaede, llevó a cabo experimentos que demostraron la exactitud de su fórmula y, al mismo tiempo, enseñaron la manera como se pasa del régimen correspondiente a la fórmula [3] (corriente de rozamiento), al correspondiente a la fórmula [4] (corriente molecular). Knudsen resume sus resultados experimentales en la fórmula empírica

$$Q = \left(ap + b\frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p}\right)(p_1 - p_2), \qquad [5]$$

$$G = ap + b\frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p}; \qquad [5']$$

(1) M. Knudsen: *Ann. d. Phys.*, 28, 75, 1909.

donde a, b, c_1 y c_2 son constantes que dependen del tubo y de la naturaleza del gas, y $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ es la presión media a lo largo del capilar.

Cuando la presión media p es muy pequeña, las fórmulas [5] y [5'] se convierten en:

$$Q = b(p_1 - p_2), \qquad [6]$$

$$G = b, \qquad [6']$$

que coinciden con las [4] y [4'], correspondientes a la corriente molecular si se hace

$$b = \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\frac{\pi r^3}{l}\,\frac{1}{\sqrt{\rho_1}}. \qquad [7]$$

En cambio, si p es muy grande, las ecuaciones [5] y [5'] se transforman en:

$$Q = ap(p_1 - p_2) + b\,\frac{c_1}{c_2}(p_1 - p_2), \qquad [8]$$

$$G = ap + b\,\frac{c_1}{c_2}, \qquad [8']$$

que no son otra cosa que las ecuaciones [3] y [3'] aplicables a la corriente de Poiseuille con la corrección por deslizamiento, si

$$a = \frac{\pi}{8}\,\frac{1}{\eta}\,\frac{r^4}{l}, \qquad [9]$$

$$\zeta = \frac{8\sqrt{2}\,\eta c_1}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\rho_1}\,p c_2}. \qquad [10]$$

Los valores de G y de b son independientes de la unidad empleada para la medida de la presión. Para el cálculo de a, c_1 y c_2 supondremos siempre que se adopta la baria ($1\ \frac{\text{dina}}{\text{cm.}^2} = \frac{1}{13350}$ cm. Hg).

Representando gráficamente la ecuación [5'] se obtiene una curva (figura 1.ª), que para grandes valores de p presenta una porción rectilínea (ecuación [8']), correspondiente al régimen de Poiseuille y que prolongada corta al eje de ordenadas a una distancia $b\,\frac{c_1}{c_2}$ por encima del origen. Al disminuir p, la curva representativa de los valores de G se hace cóncava hacia arriba, pasa por un mínimo, y finalmente, cuando p es lo suficiente pequeña para que el recorrido libre medio sea comparable con las dimensiones transversales del tubo, resulta una porción horizontal (ecuación [6']) correspondiente a la corriente molecular.

Para terminar esta breve ojeada histórica, diremos que Ruckes (1) y Holm (2), guiados por los trabajos de O. Reynolds (3) referentes al flujo de líquidos a través de tubos muy estrechos, demostraron que existe una cierta velocidad por encima de la cual la corriente deja bruscamente de

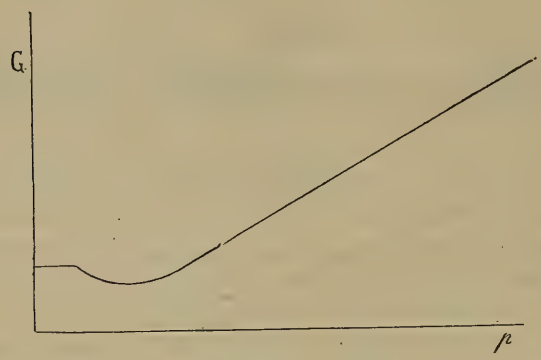


Fig. 1.ª

obedecer la ley de Poiseuille. O. Reynolds demostró, tanto experimental como teóricamente, que esta circunstancia era debida a la producción de remolinos y obtuvo como criterio para el tránsito del régimen de Poiseuille al régimen rotacional la expresión

$$\frac{\rho D U_m}{\eta} = K \simeq 1900 \text{ a } 2000;$$

donde

ρ representa la densidad,
U_m la velocidad media del agua,
η el coeficiente de viscosidad,
D el diámetro del tubo.

En los experimentos realizados con gases llegaron Rucker y Holm a una consecuencia análoga, variando el valor de la constante K según se tratase de tubos de vidrio o de tubos metálicos. La analogía de este criterio con el dado por Reynolds para los líquidos, hace lógico suponer que el fenómeno en cuestión se debe a la formación de remolinos, aun cuando Ruckes no lograse hacerlos visibles.

---

(1) W. Ruckes: *Ann. d. Phys.*, 25, 983, 1908.
(2) R. Holm: *Ann. d. Phys.*, 44, 81, 1914.
(3) O. Reynolds: *Phil. Trans.*, 1883.

Ahora bien: todos estos físicos operaron en condiciones tales que, aun cuando variase la presión media p, las caídas de presión $p_1 - p_2$ eran siempre muy pequeñas. Los progresos introducidos por las modernas bombas de vapor de mercurio en la técnica de la obtención de altos grados de enrarecimiento nos permiten estudiar experimentalmente el flujo de un gas a través de un capilar cuando la presión p_2 en uno de sus extremos es despreciable comparada con la p_1 existente en el otro; es decir, en las mismas condiciones en que observamos las anomalías a que aludimos al comienzo.

Para abordar el problema de un modo sistemático lo descompondremos en las siguientes cuestiones:

1.ª ¿Qué desviaciones son de esperar respecto a la fórmula [5] de Knudsen cuando para valores no muy grandes de p, la presión p_2 en uno de los extremos del capilar es despreciable frente a p_1?

2.ª ¿A qué leyes obedecerá el flujo de un gas a través de un capilar cuando la presión media p es relativamente grande y p_2 sea muy pequeña comparada con p_1?

La distinción entre estos dos casos estriba en que, según se deduce de los principios de la teoría del calor (1), cuando un gas fluye a través de un capilar, la relación entre las presiones existentes en sus extremos adquiere un valor límite, y, por lo tanto, para un valor dado de p_1 será inútil el que la presión p_2, debida a las bombas, descienda por debajo del mismo. Esta circunstancia no intervendrá cuando la presión p_1 y, por consiguiente, la presión media p, sean lo suficientemente pequeñas para que dicho límite (que, como veremos, desciende, además, al disminuir el gasto) sea tan bajo que pueda confundirse o sea inferior a la presión p_2 producida por las bombas.

II

Flujo de un gas a través de un capilar cuando es pequeña la presión media a lo largo del mismo

En este caso es fácil darse cuenta de que la fórmula [5] de Knudsen debe seguir siendo válida, aun cuando p_2 sea despreciable frente a p_1, siempre que las dimensiones del tubo sean tales que la presión límite en

---

(1) Véase, p. ej., W. Schüle: *Technische Thermodynamik, Dritte Auflage*, II Band, pág. 278.

el extremo de salida sea también muy pequeña comparada con p_1. (Cuando esto no ocurra nos encontraremos en un caso comprendido en la cuestión 2.ª)

En efecto: sea un tubo capilar de radio r y de longitud l que pone en comunicación dos recipientes en los que la presión vale p_1 y o, respectivamente. Sea p_x la presión en un punto de abscisa x, contada a partir del extremo en el que la presión es p_1. Podemos admitir que la fórmula [5] de Knudsen es aplicable a un elemento dx del capilar, puesto que la caída dp de presiones entre sus extremos será indefinidamente pequeña, y dicha fórmula ha sido precisamente comprobada para pequeños valores de dicha caída de presión. Teniendo en cuenta los valores de a y b dados por [9] y [7], y que para el elemento en cuestión debemos reemplazar l por dx, resulta:

$$Q = -\left(\frac{\pi}{8}\frac{1}{\eta} r^4 p_x + \frac{1}{\sqrt{\rho_1}}\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\pi r^3 \frac{1+c_1 p_x}{1+c_2 p_x}\right)\frac{dp_x}{dx}, \qquad [11]$$

y haciendo $al = a'$; $bl = b'$:

$$Q = -\left(a' p_x + b' \frac{1+c_1 p_x}{1+c_2 p_x}\right)\frac{dp_x}{dx}. \qquad [12]$$

Una vez establecido el regimen permanente, Q será constante a lo largo de todo el tubo, e integrando la expresión [12] con $p_x = p_1$ para $x = 0$, se tiene:

$$Q \,.\, x = \left(a' \frac{p_1 + p_x}{2} + b' \frac{c_1}{c_2}\right)(p_1 - p_x) + b' \frac{c_2 - c_1}{c_2^2} \ln \frac{1+c_2 p_1}{1+c_2 p_x} \qquad [13]$$

que nos da la distribución de presiones a lo largo del tubo.

Haciendo $p_x = p_2$ para $x = l$, resulta:

$$Q = \left(a \frac{p_1 + p_2}{2} + b \frac{c_1}{c_2}\right)(p_1 - p_2) + b \frac{c_2 - c_1}{c_2^2} \ln \frac{1+c_2 p_1}{1+c_2 p_2}. \qquad [14]$$

Si p_2 difiere poco de p_1, esta fórmula coincide exactamente con la de Knudsen, puesto que

$$\ln \frac{1+c_2 p_1}{1+c_2 p_2} = \Delta \ln(1+c_2 p) = \frac{c_2(p_1 - p_2)}{1+c_2 p},$$

$$b\left(\frac{c_1}{c_2} + \frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,\frac{c_2}{1+c_2 p}\right) = b\,\frac{1+c_1 p}{1+c_2 p}$$

que se confunde con el segundo término de la fórmula [5'].

Si, como ocurre en nuestro caso, p_2 es despreciable frente a p_1, se tiene:

$$Q = \left(a\frac{p_1}{2} + b\frac{c_1}{c_2}\right)p_1 + b\frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,ln(1 + c_2 p_1), \qquad [15]$$

$$G = a\frac{p_1}{2} + b\frac{c_1}{c_2} + \frac{b}{p_1}\frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,ln(1 + c_2 p_1). \qquad [15']$$

Desde luego, cuando p_1 es muy grande, desaparece el tercer término y nuestra expresión coincide con la [8']; es decir, con la ley de Poiseuille corregida por deslizamiento. Si p_1 es muy pequeño, podremos desarrollar en serie los logaritmos, con lo que resulta:

$$ln(1 + c_2 p_1) = c_2 p_1 - \frac{(c_2 p_1)^2}{2} + \ldots$$

$$\frac{c_1}{c_2} + \frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,\frac{ln(1 + c_2 p_1)}{p_1} = \frac{c_1}{c_2} + \frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,c_2 - \frac{c_2 - c_1}{c_2^2}\,\frac{c_2^2 p_1}{2} + \ldots$$

$$= 1 - (c_2 - c_1)\frac{p_1}{2} + \ldots,$$

y concretándonos a los dos primeros términos de este desarrollo, la expresión [15'] se convierte en

$$G = a\frac{p_1}{2} + b\left[1 - (c_2 - c_1)\frac{p_1}{2}\right], \qquad [16]$$

que, dentro de la misma aproximación, coincide con [5'], ya que

$$p = \frac{p_1}{2} \quad \text{y} \quad \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} = 1 - (c_2 - c_1)p + \ldots$$

De aquí resulta que, en todo caso, las desviaciones de la fórmula [5'] serían de orden superior, y sólo mediante experimentos muy precisos podrían ser puestas de manifiesto.

III

Flujo de un gas a través de un capilar cuando es grande la presión media a lo largo del mismo

Analicemos ahora el caso en que, siendo despreciable p_2, los valores de p_1 y, por tanto, de la presión media p_m, son considerables. En este caso es fácil ver, aplicando los principios de la teoría del calor, que a la

salida del tubo el gas debe poseer una presión superior a un cierto valor p_l.

Sea un capilar de radio r y longitud l que pone en comunicación un depósito en el que la presión vale p_1, con otro en el que una bomba mantiene constantemente una presión p_2 muy pequeña.

Admitiendo que se trata de un proceso adiabático y que el gas se comporta como si fuese perfecto, se demuestra (1) que las transformaciones experimentadas por la masa gaseosa a lo largo del tubo obedecen la ley

$$pv\left(1+\frac{k-1}{2}\frac{w^2}{w_s{}^2}\right)=\text{const.}; \qquad [17]$$

donde k es la relación entre los calores específicos a presión constante y a volumen constante; w la velocidad del gas en el lugar considerado, y $w_s=\sqrt{kpv}$ la velocidad de propagación del sonido cuando el gas posee la presión p y el volumen específico v.

De acuerdo con lo propuesto por R. Becker (2), designaremos la ecuación [17] con el nombre de «adiabática dinámica» o «ecuación de Hugoniot».

Ahora bien: en el diagrama (v, p) las curvas [17] terminan en el eje de abscisas, pues para $p=0$ resulta un valor finito para el volumen. A un volumen finito correspondería, por lo tanto, una caída de presión hasta el vacío absoluto, lo cual no es posible. Las curvas pierden su significado físico *antes* de que tal cosa ocurra. El caso límite de la corriente adiabática irreversible lo constituye la corriente adiabática infinitamente próxima a ser reversible, en la cual las transformaciones de la masa gaseosa están regidas por la ley isentrópica

$$pv^k=\text{const.} \qquad [18]$$

que denominaremos «adiabática estática».

En la corriente irreversible la curva representativa de los estados del gas ha de tener en cada punto una pendiente menor que la adiabática [18] que pasa por el mismo, pues tratándose de un proceso irreversible sin intercambio de calor con el exterior, la entropía ha de aumentar necesariamente. A partir del momento en que la curva [17] empieza a cortar isentrópicas de cota decreciente, resulta necesariamente inaplicable la ecua-

---

(1) Véase, por ejemplo, W. Schüle: *Technische Thermodynamik*, 3.ª edición, II, pág. 279, 1920.

(2) R. Becker: *Zeitscher. f. Phys.*, VIII Bd., pág. 322, 1921.

ción en cuestión. Esto nos proporciona un límite inferior para la presión a la salida del tubo. que se encontrará expresando que la curva [17] termina en el punto en que su tangente coincide con la de la isentrópica correspondiente. Téngase en cuenta que el valor así obtenido para la presión límite no representa más que un límite inferior, y que en la práctica la curva de expansión terminará, en general, mucho antes, por efecto del carácter irreversible del fenómeno. Por otra parte, se ha prescindido en todo lo que precede de la influencia del rozamiento con las paredes que, por efecto de su acción perturbadora en el movimiento de conjunto de las partículas gaseosas, se traducirá en un aumento en el valor de la presión a la salida del tubo. Dicho de otro modo, el rozamiento (transformación en calor del movimiento de conjunto de la masa gaseosa) interviene agudizando el carácter irreversible del fenómeno y haciendo que el dominio de validez de la ecuación [17] termine mucho antes de alcanzar la pendiente de la transformación isentrópica.

De todo esto se deduce:

a) Cuando en la expresión [5] se introduce el valor de la presión p_2 producida por las bombas, deben obtenerse resultados incorrectos. En todo caso, sería preciso hacer intervenir la presión que en realidad existe a la salida del tubo.

b) El valor límite de la presión final alcanzada por el gas a su paso por el tubo, calculado en la hipótesis de que la expansión se prolonga hasta que la adiabática dinámica [17] alcanza la pendiente de la adiabática estática [18], tiene que resultar necesariamente inferior al verdadero.

Ambas circunstancias hacen que el gasto sea menor que el calculado mediante la fórmula [5].

Los experimentos preliminares que hemos realizado han comprobado plenamente ambas predicciones. Antes de dar cuenta de ellas vamos, sin embargo, a calcular el valor del gasto en la hipótesis de que la expansión termina en el momento en que la ecuación de Hugoniot y la adiabática estática tienen la misma tangente. Esto se verificará con tanta más aproximación cuanto menor sea el gasto; es decir, para velocidades muy pequeñas, pues entonces tenderá a desaparecer la diferencia existente entre la adiabática estática y la dinámica.

IV

Flujo de un gas a través de un tubo cuando el gasto es muy pequeño

Como valor límite p_l de la presión a la salida del tubo, se obtiene (1):

$$\frac{p_l}{p_1} = \frac{w_1}{w_{s_1}} \sqrt{\frac{2}{k+1} + \frac{k-1}{k+1}\left(\frac{w_1}{w_{s_1}}\right)^2}; \qquad [19]$$

donde w_1 es la velocidad de la masa gaseosa a la entrada del tubo.

Si Q_m es la masa de gas que fluye en la unidad de tiempo y F la sección, se tiene:

$$Q_m = F w_1 \frac{1}{v_1}, \qquad [20]$$

mientras que el gasto Q medido por el producto de la presión por el volumen, vale:

$$Q = p_1 V_1, \qquad [21]$$

siendo V_1 el volumen que, a la presión p_1 y temperatura ambiente, ocupa el gas que pasa en la unidad de tiempo; es decir:

$$V_1 = Q_m v_1, \qquad [22]$$

con lo cual

$$Q = p_1 Q_m v_1 \qquad [23]$$

y las fórmulas [20] y [23] dan para w_1 el valor

$$w_1 = \frac{v_1}{F} \frac{Q}{p_1 v_1} = \frac{1}{p_1} \frac{Q}{F}, \qquad [24]$$

con lo cual la expresión [19], teniendo en cuenta que w_1 es pequeño frente a w_{s1}, se convierte en

$$p_l = \frac{Q}{F w_{s_1}} \sqrt{\frac{2}{k+1}}. \qquad [25]$$

De este modo, admitiendo que baste sustituir en la fórmula [5] p_2 por

(1) W. Schüle: loc. cit., pág. 281.

p_l para obtener el gasto, y que la presión media $p = \frac{p_1 + p_l}{2}$ es lo suficientemente grande para que $c_1 p$ y $c_2 p$ sean mucho mayores que la unidad (corriente de rozamiento), resulta:

$$\left.\begin{aligned} Q &= \left[a\left(\frac{p_1}{2} + \frac{Q}{2Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}}\right) + b\frac{c_1}{c_2}\right]\left(p_1 - \frac{Q}{Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}}\right) = \\ &= \left(a\frac{p_1}{2} + b\frac{c_1}{c_2}\right)p_1 - \left(\frac{aQ}{2Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}} + b\frac{c_1}{c_2}\right)\frac{Q}{Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}} \end{aligned}\right\} \quad [26]$$

Si designamos por Q_P el valor del gasto dado por la ley de Poiseuille [8] corregida de deslizamiento, y tenemos en cuenta que, por hipótesis, p_2 es muy pequeño, se tendrá:

$$Q = Q_P + \frac{Q}{Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}}\, b\frac{c_1}{c_2} - \frac{aQ^2}{F^2 w_{s_1}^2}\frac{1}{k+1}. \quad [27]$$

Haciendo para abreviar:

$$m = \frac{1}{Fw_{s_1}}\sqrt{\frac{2}{k+1}}\, b\frac{c_1}{c_2}; \quad n = \frac{a}{F^2 w_{s_1}^2 (k+1)} \quad [28]$$

resulta:

$$Q(1 - m) = Q_P(1 - nQ); \quad [29]$$

de donde:

$$Q = \frac{\sqrt{(1-m)^2 - 4nQ_P} - (1-m)}{2n}. \quad [30]$$

Si en el término correctivo de la fórmula [29] reemplazamos Q por Q_P, se tiene la fórmula más cómoda:

$$Q(1 - m) = Q_P(1 - nQ_P). \quad [31]$$

Si en [28] se sustituyen a y b por sus valores [7] y [9], resulta:

$$m = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{1}{\pi\rho_1}}\frac{1}{w_{s_1}}\frac{1}{k+1}\frac{c_1}{c_2}\frac{r}{l}, \quad [32]$$

$$n = \frac{1}{\pi w_{s_1}^2 (k+1)} \cdot \frac{1}{8\eta l}. \quad [33]$$

El valor de m es proporcional a $\frac{r}{l}$, y se ve fácilmente que, para tu-

bos capilares, es despreciable frente a la unidad; de modo que la ecuación [31] puede escribirse, con suficiente aproximación:

$$Q = Q_P(1 - nQ_P); \qquad [34]$$

análogamente:

$$G = G_P(1 - nQ_P). \qquad [34']$$

Como n es inversamente proporcional a l, en los tubos de gran longitud y para valores pequeños del gasto (es decir, de p_1) la ecuación [34] da $Q = Q_P$; es decir, se obtiene la ley de Poiseuille. Empleando tubos cortos, podremos conseguir que n sea considerable; y si, al mismo tiempo, disminuímos el radio (con lo cual no varía n), con objeto de que el gasto sea más pequeño y estemos próximos a las condiciones de reversibilidad, seguirá siendo aplicable la fórmula [34], que, entonces, diferirá notablemente de la de Poiseuille. Como veremos, nuestros experimentos (que, por ahora, sólo tienen el carácter de pruebas preliminares) han confirmado la primera parte de estas conclusiones.

Finalmente, si el gasto es considerable, el producto nQ_P podrá tomar valores apreciables aun cuando se trate de tubos largos. En estas condiciones, sin embargo, estamos muy lejos de la corriente adiabática estática, y, según lo dicho en el § 3, es de esperar que ni la ley de Poiseuille ni la fórmula [34] sean aplicables, sino que resulte un gasto muy inferior al previsto por una y otra. También nuestros experimentos están completamente de acuerdo con esta predicción.

Creemos que con lo que precede queda suficientemente planteado el problema que nos proponemos atacar, y vamos a describir los aparatos y el resultado de nuestras primeras medidas.

V

Aparato y método

La figura 2.ª representa esquemáticamente el aparato empleado. Consta de un globo de vidrio de gran capacidad (4.470 cm.^{3}) que comunica por un lado con el manómetro de mercurio M y un vacuómetro Mc. Leod, y por el otro, con el capilar AB. A continuación de éste, hay una llave K_1 y un depósito V_2 de un litro de capacidad, que sirve para amortiguar las eventuales fluctuaciones de las bombas. Dicho depósito lleva tres tuberías, que comunican, respectivamente, con las bombas, con

el aparato productor del gas a estudiar y con un Mc. Leod destinado a vigilar el grado de enrarecimiento obtenido durante las medidas. Para facilitar el vaciado y la introducción del gas, existe un tubo CD, provisto de una llave K_2, que pone en comunicación ambos extremos del capilar.

Todas las uniones están hechas mediante soldaduras, y los tubos de

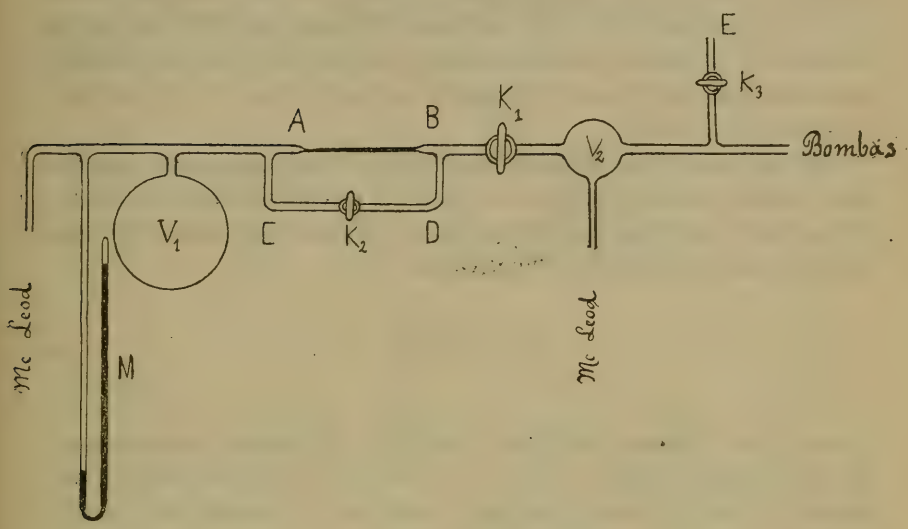


Fig. 2.ª

conexión tienen un diámetro superior a 10 mm., con objeto de que la resistencia que oponen al paso del gas sea despreciable frente a la del capilar.

Empleamos dos bombas de vapor de mercurio (1) dispuestas en serie, en las que el tubo de salida del vapor estaba constituído por una tobera divergente. El vacío preliminar se obtiene mediante una pequeña bomba Geryk, que mantiene una presión de unos 7 mm.

Para evitar la condensación de gotas de mercurio en el capilar, se halla éste rodeado de papel de amianto y de una cinta metálica, por la que circula la corriente de dos acumuladores. De este modo, la temperatura se mantiene dos o tres grados por encima de la ambiente. Hay, además, un termómetro (no representado en la figura), que se introduce en un

(1) J. Palacios: *An. de la Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, XVIII, pág. 331, 1921.

tubo de vidrio colocado paralelamente al capilar y rodeado también por el papel de amianto y la corriente de calefacción.

Para llenar el aparato del gas a estudiar, se realizan varios lavados y, antes de proceder al llenado definitivo, se vacía con las bombas de vacío elevado hasta que la presión es demasiado pequeña para ser apreciada en el Mc. Leod (inferior a 0,00001 mm.).

Para llevar a cabo una medida, se comienza por poner en marcha las bombas, y una vez que han adquirido la marcha normal, se lee la presión p_1 en V_1 y se abre la llave K_1, poniendo al mismo tiempo en marcha un cronómetro. Al cabo de un cierto tiempo, que varía entre algunos minutos y varias horas, según sea la presión p_1, se cierra la llave K_1 y se lee nuevamente la presión p_1.

En cada medida, la variación Δp_1 de p_1 es lo suficientemente pequeña para que pueda considerarse que el gasto es constante durante la misma. Dicho gasto, medido por el producto de la presión y del volumen del gas que fluye en la unidad de tiempo, valdrá:

$$Q = -\frac{V\Delta p_1}{\Delta t}; \qquad [35]$$

donde V es el volumen del globo, más el de las tuberías hasta el capilar. (El volumen situado entre B y la llave K_1, es despreciable.) Finalmente, el gasto G, correspondiente a una caída de presión de una dina, valdrá:

$$G = -\frac{1}{p_1}\frac{V\Delta p_1}{\Delta t}; \qquad [36]$$

donde p_1 es la media aritmética de las presiones leídas en V_1 antes y después de la medida.

Representando gráficamente los valores de G en función de p_1, puede reconocerse fácilmente la porción de curva correspondiente al régimen de Poiseuille. En nuestro caso, en que nos encontramos muy por encima de la corriente molecular de Knudsen, ocurre esto para los pequeños valores de p_1. Las medidas correspondientes a esta porción pueden servirnos para el cálculo de los coeficientes a y b de la fórmula [5], que pueden ser comparados con los dados por las fórmulas [7] y [9], en las que se introducen los valores de r obtenidos calibrando el capilar con mercurio.

Para realizar el cálculo, podemos empezar por calcular un valor apro-

ximado a' de a, prescindiendo de la corrección por deslizamiento, con lo cual la fórmula [5], con $p_2 = 0$, da:

$$Q = a' \frac{p_1^2}{2}; \qquad [37]$$

que, combinada con [35], conduce a:

$$-\frac{2V}{a'} \frac{\Delta p_1}{p_1^2} = \Delta t; \qquad [37']$$

de donde, llamando p_{10} y p_{1t} los valores de p_1 al principio y al fin de la medida:

$$a' = \frac{2V}{\Delta t} \cdot \frac{p_{10} - p_{1t}}{p_{1t} p_{10}}. \qquad [38]$$

Para tener en cuenta la corrección por deslizamiento, escribiremos:

$$Q = a' \frac{p_1^2}{2} = \left(a \frac{p_1}{2} + b \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p}\right) p_1,$$

siendo:

$$p = \frac{p_1}{2};$$

de donde:

$$\left(\frac{a'}{2} - \frac{a}{2}\right) p_1^2 = b \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} p_1,$$

o sea:

$$a' - a = 2 \frac{b}{p_1} \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} \qquad [39]$$

que permite calcular a adoptando valores aproximados para b, c_1 y c_2. Se puede luego proceder por aproximaciones sucesivas. Para el cálculo de a, supondremos siempre que se adopta el sistema C. G. S.

VI

Medidas preliminares

Con objeto de adquirir la práctica necesaria en las manipulaciones y poder formar juicio de la exactitud de nuestros resultados, comenzamos por emplear un capilar de longitud suficientemente grande para que, aun con valores de p_1 del orden de la atmósfera, el gasto fuese pequeño y el producto nQ_P (fórmula [34]) despreciable frente a la unidad. En estas

condiciones, según se dijo al final del § 4, es de esperar que nuestros resultados concuerden con la ley de Poiseuille; es decir, al representar los valores de G en función de p_1, debe obtenerse una recta.

Se operó con oxígeno obtenido calentando permanganato potásico y lavado después a través de agua de barita, potasa, mercurio (para privarlo de ozono) y anhídrido fosfórico.

Una calibración aproximada hecha con mercurio dió para r el valor $r = 0{,}0117$ cm.: observándose al mismo tiempo una marcada conicidad

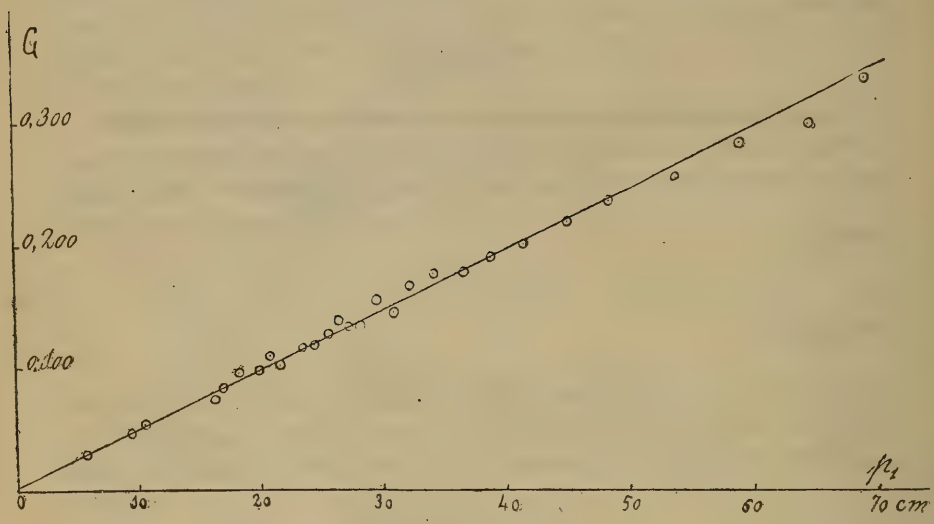


Fig. 3.ª

en el tubo, por cuya razón el valor de a calculado mediante la fórmula [9], en la que interviene la cuarta potencia de r, no merecerá gran confianza, pero podrá servirnos para formarnos una idea del valor de $n\mathrm{Q_P}$. Con

$$r = 0{,}0117, \quad l = 44 \text{ cm.}; \quad \eta = 2009 \times 10^{-7} \quad \text{y} \quad \rho_0 = \frac{0{,}001429}{1{,}01321 \times 10^6}$$

resulta:

$$a = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{1^4}{l} = 8{,}296 \times 10^{-7},$$

$$b = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{r^3}{l} = 0{,}003336,$$

$$c_1 = 2{,}00 \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} r = 0{,}00423,$$

$$c_2 = 2{,}47 \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} r = 0{,}00528,$$

con lo cual, para $p_1 = 70$ cm., se tiene:

$$nQ_P = 0{,}000635,$$

que es, en efecto, muy pequeño frente a la unidad, y nos encontramos, por lo tanto, en las condiciones en que debemos esperar concordancia con la ley de Poiseuille.

La figura 3.ª representa los valores experimentales de G en función de p_1, y, como se ve, resulta una recta, de acuerdo con lo previsto. Unicamente para grandes valores de p_1, se observa que los puntos están algo bajos, lo que bien pudiera ser debido a que nos hallásemos ya demasiado lejos de las condiciones de reversibilidad.

El cuadro que sigue contiene los valores numéricos:

CUADRO I.—*Oxígeno*

Capilar n.º 1 . . . $\left\{ \begin{array}{l} l = 44 \text{ cm.} \\ r = 0{,}0117 \text{ cm.} \end{array} \right.$

N.º	p_1	Δp_1	t	$G_{obs.}$	$G_{calc.}$	$G_{obs.} - G_{calc.}$
1	69,30 cm.	4,10 cm.	840 seg.	0,325	0,332	— 007
2	64,69 »	5,12 »	1260 »	0,290	0,310	— 20
3	59,13 »	6,00 »	1680 »	0,275	0,283	— 8
4	53,94 »	4,38 »	1500 »	0,249	0,259	— 10
5	48,54 »	2,93 »	1200 »	0,232	0,233	— 1
6	45,19 »	3,77 »	1800 »	0,214	0,217	— 3
7	41,65 »	3,61 »	2040 »	0,196	0,200	— 4
8	38,94 »	1,52 »	960 »	0,187	0,187	+ 0
9	36,68 »	2,99 »	2160 »	0,174	0,177	— 3
10	34,22 »	1,94 »	1500 »	0,174	0,165	+ 9
11	32,34 »	1,25 »	1080 »	0,165	0,156	+ 9
12	31.01 »	1,44 »	1500 »	0,143	0,149	— 6
13	29,61 »	1,36 »	1380 »	0,153	0.143	+ 10
14	28,29 »	1,27 »	1560 »	0,133	0,137	— 4
15	27,33 »	0,66 »	840 »	0.132	0,132	+ 0
16	26.50 »	0,99 »	1260 »	0,137	0.128	+ 9
17	25,61 »	0,80 »	1140 »	0,126	0,124	+ 4
18	24,55 »	1.31 »	2100 »	0,117	0,115	— 2
19	23 46 »	0,88 »	1500 »	0,115	0,114	+ 1
20	21,69 »	0,80 »	1680 »	0,101	0,106	— 5
21	20,87 »	0,84 »	1740 »	0,109	0,100	+ 9
22	20,05 »	0,79 »	1860 »	0,0097	0,0978	— 0,0001
23	18,32 »	1,52 »	4080 »	0,0950	0,0896	+ 34
24	17,01 »	1,09 »	3540 »	0.0834	0,0833	+ 1
25	16.27 »	0,40 »	1560 »	0,0720	0,0798	— 72
26	10,51 »	0,86 »	7140 »	0,0528	0,0524	+ 4
27	9,43 »	0,87 »	9000 »	0,0472	0,0473	— 1
28	5,73 »	0,73 »	20040 »	0,0293	0,0297	— 4

Para el cálculo de los valores de a se han agrupado todas las observaciones realizadas en una misma sesión, pues como en estas medidas preliminares las lecturas de presión se realizaban a simple vista, los valores de p_1 presentaban fuertes errores relativos en la medidas individuales. He aquí los resultados:

N.os	a
1-4	$6{,}895 \times 10^{-7}$
5-10	7,132
11-19	7,219
20-22	7,157
23-25	7,191
26	7,203
27	7,143
28	7,096
Media.	$7{,}129 \times 10^{-7}$.

Con este valor de a, sustituído en la fórmula [9], se obtiene $r = 0{,}01126$. (En realidad, este valor debe considerarse como la raíz cuarta de la media de los valores de r^4.) Finalmente, para b, c_1 y c_2 resulta:

$$b = 0{,}00298$$
$$c_1 = 0{,}00408$$
$$c_2 = 0{,}00504.$$

Una vez conocidas las constantes de la fórmula [8'], podemos recalcular los valores $G_{calc.}$ que figuran también en el cuadro precedente. Las diferencias entre $G_{obs.}$ y $G_{calc.}$ pueden ser atribuídas a errores de observación, ya que al medir a simple vista Δp_1 son de esperar errores de algunas décimas de milímetro. Queda, pues, comprobado que, en este caso, es válida la ley de Poiseuille.

A continuación realizamos otra serie de medidas empleando un capilar de longitud mucho menor ($l = 6{,}2$ cm.); la calibración con mercurio puso de manifesto que se trataba de un trozo casi perfectamente cilíndrico. Para r se obtuvieron los siguientes resultados:

1.º....	$r = 0{,}010615$	cm.
2.º....	$r = 0{,}010640$	»
3.º....	$r = 0{,}010625$	»
Media.	$r = 0{,}010627$	»

Con lo cual, para el aire

$$\left(\eta = 1800 \times 10^{-7};\quad \rho_0 = \frac{0{,}001293}{1{,}01321 \times 10^6}\right),$$

$$a = 4{,}488 \times 10^{-6};\quad b = 0{,}01870.$$

De este modo, el valor nQ_P (fórmula [34]) resulta ser:

$$nQ = 0{,}0272,$$

que ya no es despreciable frente a la unidad, y nos encontramos, por lo tanto, en las condiciones en que, por hallarnos muy lejos de la adiabática estática, existirá a la salida del tubo una presión muy superior a la calculada mediante la fórmula [25]. La experiencia ha demostrado, en efecto, que para valores de $p_1 > 10$ cm., los valores de G son incomparablemente más pequeños que los obtenidos mediante las fórmulas [8'] ó [34']. Los resultados obtenidos están contenidos en el Cuadro II y representados gráficamente en la figura 4.ª, en la que la recta de trazos corresponde a la ecuación [8'].

CUADRO II.—*Aire.*

Capilar n.º 2... $\begin{cases} l = 6{,}2 \text{ cm.} \\ r = 0{,}01062 \text{ cm.} \end{cases}$

N.º	p_1	Δp_1	t	$G_{obs.}$	$G_{calc.}$
1	69,35 cm.	2,50 cm.	180 seg.	0,912	2,090
2	66,92 »	2,35 »	180 »	0,899	2,017
3	64,62 »	2,25 »	180 »	0,892	1,948
4	60,34 »	6,32 »	540 »	0,894	»
5	55,60 »	3,16 »	300 »	0,873	»
6	52,03 »	3,94 »	420 »	0,831	»
7	47,59 »	4,98 »	600 »	0,804	»
8	44,05 »	2,70 »	360 »	0,785	»
9	41,45 »	2,50 »	360 »	0,772	»
10	38,89 »	2,62 »	420 »	0,739	»
11	36.36 »	2,43 »	420 »	0,734	»
12	32,77 »	2,75 »	540 »	0,716	»
13	30,80 »	3,20 »	720 »	0,665	»
14	27,90 »	2,74 »	720 »	0,629	»
15	25,03 »	3.00 »	960 »	0,575	»
16	21,86 »	3,34 »	1320 »	0,534	»
17	18.57 »	3,24 »	1680 »	0,479	»
18	15,43 »	3,14 »	2280 »	0,411	»
19	12,81 »	2,09 »	2040 »	0.369	0,398
20	10,90 »	1,75 »	2280 »	0,325	0,341
21	9,16 »	1,73 »	3060 »	0,284	0,288
22	7,51 »	1,47 »	4020 »	0,224	0,240
23	6,17 »	1,16 »	4260 »	0,203	0,200
24	5,14 »	0,88 »	4440 »	0,178	0,169
25	4,31 »	0,83 »	7200 »	0,123	0,144
26	3,65 »	0,60 »	7680 »	0,099	0,124

En la última columna ($G_{calc.}$) se hallan los valores de G calculados mediante la fórmula:

$$G = a\frac{p_1}{2} + b\frac{c_1}{c_2} = 4{,}488 \times 10^{-6}\frac{p_1}{2} + 0{,}01870 \times \frac{2}{2{,}47}.$$

Como era de prever, las diferencias $G_{obs.} - G_{calc.}$, que son enormes

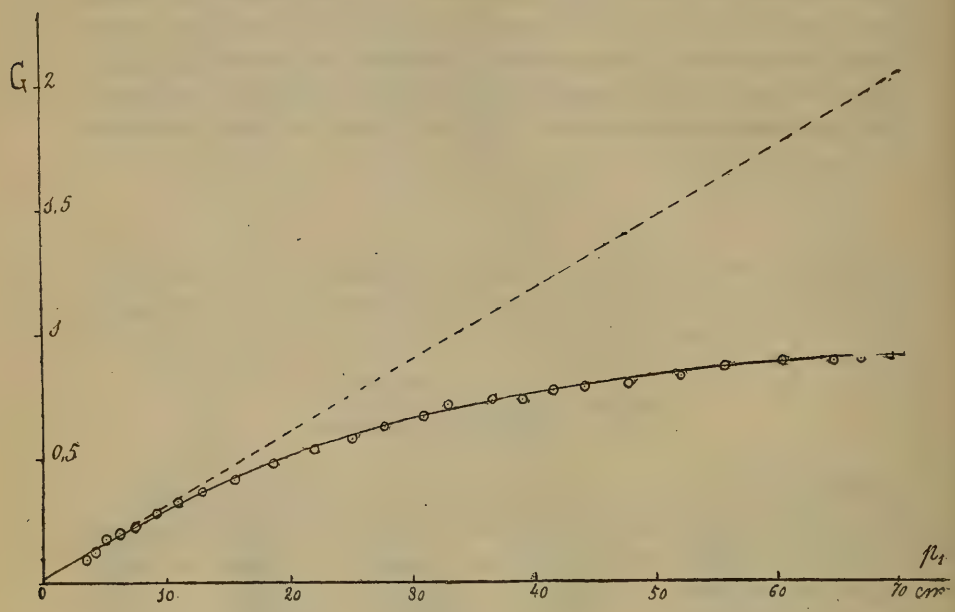


Fig. 4.ª

al principio, van disminuyendo gradualmente hasta que, para pequeños valores de p_1, resulta válida la precedente ecuación.

Queda puesta de manifiesto la existencia del efecto previsto y la necesidad de estudiar teóricamente la cuestión hasta poder interpretar los resultados experimentales.

(Laboratorio de Investigaciones físicas. Mayo, 1922.)

Estudios sobre series espectrales, I

por

Miguel A. Catalán

(Presentado por B. Cabrera en 10 de mayo de 1922)

Manganeso

§ 1.—Introducción

El conocimiento de las leyes que rigen la distribución de las líneas en los espectros tiene una importancia especial para la resolución del problema de la estructura del átomo.

Casi todos los trabajos que sobre la regularidad de esta distribución se han hecho hasta ahora, han tratado únicamente de los espectros que tienen un número de líneas relativamente corto. Se han encontrado en esos espectros leyes muy importantes que rigen la distribución de la mayor parte de sus líneas; pero, sin embargo, en todos ellos quedan unas cuantas, a veces muy intensas, cuya relación con el resto, dentro de las leyes halladas, no aparece clara.

El presente trabajo fué comenzado pensando que quizás el estudio cuidadoso de un espectro cuyo número de líneas fuera grande, conduciría al descubrimiento de leyes nuevas o acaso leyes más generales que las anteriormente halladas para los espectros de corto número, ayudando así a la clasificación de otros espectros y a la interpretación de las líneas que permanecen sin clasificar en los espectros poco complicados.

Se escogió, para comenzar, el espectro del manganeso, porque en él existía ya una indicación de series análogas a las halladas en otros elementos, y esto constituía un buen punto de partida.

En esta primera parte del trabajo se dará cuenta de los resultados alcanzados en la interpretación del espectro del manganeso, y en partes

sucesivas se mostrará la extensión de esos resultados a otros elementos.

Antes de todo, conviene dar un ligero bosquejo de nuestro actual conocimiento sobre las series espectrales.

§ 2.—Actual conocimiento de las series espectrales

Se sabe, ya hace bastantes años, que algunas líneas de un espectro pueden representarse por una fórmula de tipo

$$\nu = A - Rf(m)$$

en la que ν representa los números de ondas de las líneas, A y R son constantes y m un número que va tomando los valores sucesivos de la serie de los números enteros. A este conjunto de líneas se le llama *serie espectral.* La forma de la función $f(m)$ es tal, que el valor de esa función se va haciendo cada vez más pequeño al aumentar m y tiende a cero para $m = \infty$, de tal modo, que el número de ondas de la ultima línea de la serie es A, y por eso se la llama *límite* de la serie. La intensidad de las líneas que forman una serie disminuye rápidamente al crecer m; así que en la práctica, el número de líneas observables de una serie es relativamente corto. A la parte variable $Rf(m)$ se la denomina *término.*

Los *miembros* de las series, es decir, las líneas que corresponden a cada valor de m, pueden estar formados por *una* sola línea, por *dos* o por *tres;* las series que resultan en cada uno de estos casos se llaman: series de *simpletes* (1), series de *dobletes* y series de *tripletes*, respectivamente. Unas veces la *separación*, o sea la diferencia de números de ondas de las líneas que constituyen el doblete o triplete, es la misma para todos los miembros de una serie, y otras va disminuyendo al crecer m. En este último caso, la serie se llama *principal*; en el otro puede ser *neta* (2), si las líneas son estrechas y de bordes finos, y *difusa*, si las líneas son anchas y de bordes mal definidos (3). Aun queda otro tipo de serie cuyos miembros conservan sus separaciones constantes al aumentar m, pero que se presenta aislada, a diferencia de las series difusa y

---

(1) La palabra «simplete» ha sido adoptada como la más apropiada para indicar que es una línea aislada.

(2) La palabra inglesa para designar estas series es «sharp», y la alemana, «scharf», que quieren decir de líneas netas.

(3) A estas dos series se las llama también *II* y *I subordinada*, respectivamente.

neta, que se presentan simultáneamente y con límite común; este cuarto tipo de serie se llama *fundamental* (1).

Las series difusas y las fundamentales presentan además la complejidad de que las líneas de sus tripletes o dobletes pueden estar acompañadas de una o varias más, llamadas por ello *satélites*, colocadas de tal modo, que son las que dan el valor de las separaciones del triplete o del doblete; estos satélites se aproximan a las líneas principales, hasta confundirse con ellas al crecer m.

En un mismo elemento las cuatro series, principal, neta, difusa y fundamental, están relacionadas entre sí. La neta y la difusa tienen límite común, que es el valor de $Rf(m)$, para $m = 1$, en la serie principal. La principal y la fundamental tienen por límites respectivos los valores que toma $Rf(m)$ para la primera línea de la serie neta y difusa, respectivamente. Por último, las separaciones de los miembros de la serie fundamental son las de los satélites del primer miembro de la serie difusa.

Las precedentes relaciones saltan claramente a la vista si representamos las series mediante fórmulas. Cualquiera que sea la forma de la función f, podremos representar los valores de $Rf(m)$, según se trate de la serie principal, de la neta, de la difusa o de la fundamental, por mp_i, ms, md_j y mf_k, respectivamente.

La serie principal, cuyo límite A se ha dicho que es el valor del primer miembro de la serie neta, o sea $1s$, vendrá representada por

$$\nu = 1s - mp_i,$$

y de igual modo podrán representarse las demás, con lo que se obtendrá el siguiente cuadro:

Serie principal.....	$\nu = 1s - mp_i$	$(m \geqq 2)$
» neta.....	$\nu = 2p_i - ms$	$(m \geqq 2)$
» difusa.....	$\nu = 2p_i - md_j$	$(m \geqq 3)$
» fundamental..	$\nu = 3d_j - mf_k$	$(m \geqq 4)$

tratándose de series de dobletes o tripletes bastará dar a i, j y k los valores 1 y 2 ó 1, 2 y 3, respectivamente, para que queden representadas todas las líneas componentes de los miembros.

Las cuatro series indicadas son las más intensas de un espectro; pero, además, existen otras más débiles, que fueron primeramente señaladas por Ritz, que se llaman *series de combinación*. Estas se forman combinando entre sí los distintos valores de los de los cuatro términos ya cita-

(1) También se llama por algunos autores serie de Bergmann.

dos para otros valores de m. Así, por ejemplo, se pueden formar las series $\nu = 2p - mp$; $\nu = 3p - md$, etc.

Por la mayor parte de los autores han sido adoptadas letras mayúsculas para denominar las series de simpletes, minúsculas para las series de tripletes y minúsculas griegas para las de dobletes. Así, $\mathrm{IS} - m\mathrm{P}$, $1s - mp_i$ y $1\sigma - m\pi_i$ representan, respectivamente, una serie principal de simpletes, una de tripletes ($i = 1, 2$ y 3) y una de dobletes ($i = 1, 2$). Para denominar un miembro de una serie se usa una letra que indique la clase de serie y un número entre paréntesis que indique el miembro de que se trate. Así, $\mathrm{P}(1)$, $p_i(1)$ y $\pi_i(1)$ significan los primeros miembros de una serie principal de simpletes, de una serie principal de dobletes y de una serie principal de tripletes. De igual modo $\mathrm{F}(4)$ y $\delta_i(5)$ representan el cuarto miembro de una serie fundamental de simpletes y el quinto de una serie difusa de dobletes.

Al conjunto de las cuatro series, y de las series de combinación que de ellas se derivan, se le llama *sistema* de series. En un mismo espectro pueden encontrarse, a la vez, dos o más sistemas de series, y entonces aparecen también otras series que se forman por combinación de términos de uno y otro sistema y se denominan *series de intercombinación*. Así, por ejemplo, en los alcalino-térreos, encontramos un sistema de series de simpletes, otro de tripletes y algunas series de intercombinación entre esos dos, como la $1\mathrm{S} - mp_2$.

La forma de la función $f(m)$ es conocida solamente de un modo aproximado, pues ninguna de las formas sugeridas hasta ahora representa con toda exactitud los valores de las frecuencias de las líneas. Tres de las formas principalmente empleadas son: la de Rydberg,

$$\frac{1}{(m+a)^2},$$

en que a es una constante característica de la serie; la de Mogendorf-Hicks,

$$\frac{1}{\left[m + a + \frac{b}{m}\right]^2}$$

en que a y b son constantes, y la de Ritz,

$$\frac{1}{[m + a + \alpha(\nu - \mathrm{A})]^2}$$

o su aproximada

$$\frac{1}{\left[m + a + \frac{\alpha}{m^2}\right]}$$

en las que a y α son constantes y A el límite de la serie.

El valor de la constante R tiene extraordinaria importancia. Rydberg (1) observó que es aproximadamente el mismo para todos los elementos; es decir, que se trata de una constante universal, y le asignó el valor 109675 cm. $^{-1}$. Ritz (2) encontró series de dobletes en los alcalino-térreos, pero con la particularidad de que usando la constante de Rydberg en las fórmulas, algunos de los dobletes no caen dentro de las series. Saunders (3) desechó la constante de Rydberg, y calculó, con los números de ondas de las líneas, el valor, para cada serie, de la constante R; los valores así hallados son muy grandes, pero, en cambio, todos los dobletes caen perfectamente dentro de las series. Lorenser (4) encontró que, efectivamente, los valores de Saunders representan bien las líneas e hizo notar que los valores de la constante son cerca de cuatro veces mayores que el valor de Rydberg. Fowler (5) mostró poco después que las series de dobletes de los alcalino-terreos y las series de chispa del helio eran series que se producen solamente empleando estímulos muy fuertes, por lo que comprenden las líneas llamadas «enhanced» (6), y que las fórmulas representativas de estas series tienen la constante de Rydberg cuadruplicada, como se deduce de la teoría de Bohr sobre el origen de la radiación del átomo. Hizo además notar Fowler que en ningún elemento existe relación entre el espectro que está integrado por series que siguen fórmulas con la constante de Rydberg y el espectro que contiene las series con la nueva constante; es decir, que los dos espectros deben ser emitidos independientemente.

Resumiendo el estado actual de nuestros conocimientos sobre la producción de un espectro, podemos afirmar que éste se produce cuando un

---

(1) Rydberg la designó con la letra N, pero siguiendo a Sommerfeld se adopta aqui la letra R.

(2) *Physik. Zeitschr.*, vol. *9*, pág. 521 (1908).

(3) *Astroph. J.*, vol. *35*, pág. 352 (1912).

(4) Diss. Tübingen, 1913.

(5) *Phil. Trans. A.*, vol. *214*, pág. 225 (1914).

(6) Las líneas cuya intensidad crece al pasar del espectro de arco al de chispa o que aparecen solamente en este último, fueron llamadas «enhanced», que significa en inglés reforzadas o intensificadas.

electrón del piso más externo de un átomo, separado de su posición estable, vuelve a ella, devolviendo en forma de radiación la energía que se gastó para producir su separación. La radiación es monocromática, y su frecuencia se deduce de aquella energía dividiendo por el *cuanto de acción* (1) de Planck. También parece que el alejamiento del electrón respecto del átomo no es cualquiera, sino que sólo puede adoptar determinadas posiciones, regidas asimismo por la referida constante. Por ello la radiación está constituída por líneas aisladas, las relaciones entre las cuales reflejan las que existen entre aquellos estados del átomo. Estas líneas forman series que siguen fórmulas de los tipos ya citados, en las que la constante R tiene un valor aproximado (2) dado por la fórmula

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m_0}{h^3} \times Z'^2$$

donde e representa la carga del electrón, m_0 su masa, h la constante de Planck, y Z' un número entero cuyo valor es igual al número de cargas positivas del residuo atómico que queda al separarse el electrón responsable de la emisión. Si la intensidad de la acción que fuerza al átomo a producir su espectro es pequeña, tal como en el caso de la llama o del arco, es separado un solo electrón del piso externo, con lo que el núcleo ostenta una sola carga positiva, y a tiene el valor uno. Si la intensidad de la acción es mayor, por ejemplo, en el caso de la chispa, son dos los electrones separados, y poseyendo el núcleo dos cargas positivas, a es igual a 2, con lo que el valor de la constante R se hace cuatro veces mayor.

El espectro en que $a = 1$, que comprende las líneas de llama y las de arco, se denomina espectro del *átomo neutro,* y el en que $a = 2$, que comprende las líneas de chispa o «enhanced», se denomina espectro del *átomo ionizado.*

En los espectros que correspondan a la separación de 3, 4..... electrones, habrán de presentarse series en los que la constante R corresponderá a $Z' = 3$, $Z' = 4$....., y será 9 veces mayor, 16 veces mayor, etc.; pero series de estos tipos no han sido todavía reconocidas experimentalmente.

---

(1) Se adopta la palabra *cuanto* para designar el *quantum* de Planck.

(2) El valor de R es ligeramente diferente para cada elemento. Si se llama R_∞ al valor 109737.11 ± 0.6 que tiene para un elemento de masa atómica infinita, para otro de masa atómica M puede calcularse por la fórmula

$$R_M = \frac{R_\infty}{1 + \frac{m_0}{M}}$$

Véase Sommerfeld, *Atombau und spektrallinien*, pág. 276 (1922).

§ 3.—Bibliografía del manganeso

El espectro del manganeso ha sido objeto de muchos trabajos. La bibliografía completa hasta el año 1910 puede verse resumida y comentada por Kayser (1). Fuchs (2) ha publicado medidas excelentes de este especto cubriendo desde λ2289A hasta λ7070A, dadas en el sistema internacional (I. A.) y con tres decimales de unidad Angstrom. En esa misma Memoria pueden verse resumidos los trabajos publicados desde 1910 hasta 1915. Takanime y Nitta (3) han medido el espectro de chispa entre λ1842A y λ2000A. Randall y Barker (4) han publicado medidas del infrarojo, en escala Rowland, entre λ8672A y λ17609A. Carter y King (5) han hecho observaciones del espectro producido en vacío muy grande. Meggers y Kiess (6) dan longitudes de onda en I. A., con dos decimales, entre λ5500A y λ9600A. Hemsalech (7) ha estudiado el carácter de las radiaciones luminosas emitidas por los vapores de manganeso bajo las acciones selectivas de excitaciones termoquímicas y termoeléctricas. King (8) publica las variaciones con la temperatura del espectro de horno eléctrico del manganeso, y Brendel-Wirminghans (9) estudian el efecto polar.

§ 4.—Técnica empleada

En el presente trabajo han sido usados diferentes aparatos, cuyas características son las que siguen:

1.ª Un espectrógrafo de tipo «Littrow», con prisma de vidrio, que da una dispersión lineal de 16 unidades Angstrom por milímetro en la región λ6300A, y 5,5A por milímetro en λ4700A.

---

(1) *Handbuch der Spektroscopie*, vol. *5.*, pág. 726 (1910).
(2) *Zeits f. wiss. Photogr.*, vol. *14*, págs. 239-248 y 263-280 (1915).
(3) *Mem. College of Science Kyoto University*, vol. *2*, pág. 131 (1917).
(4) *Astroph. J.*, vol. *49*, pág. 59 (1919).
(5) *Astroph. J.*, vol. *49*, pág. 224 (1919).
(6) *Sc. Papers Bureau of Standards*, núm. 372 (1920).
(7) *Phil. Mag.*, vol. *40*, pág. 296 (1920).
(8) *Astroph. J.*, vol. *53*, pág. 133 (1921).
(9) *Zeits. f. wiss. Photogr.*, vol. *20*, pág. 229 (1921).

2.ª Un espectrógrafo de tipo «Littrow», con prisma de cuarzo, que da una dispersión lineal de 4,5A por milímetro en λ3000A, y 2A por milímetro en λ2300A.

3.ª Una red cóncava de 10 pies (304,8 cms.) de radio que tiene 14438 líneas por pulgada (5684 por centímetro). La longitud de la parte rayada es de tres pulgadas y media (8,9 cms.). Esta red está montada de tal modo, que la única parte móvil del aparato es la rendija (montaje Abney), dando así una dispersión de 5,5A por milímetro en el espectro de primer orden. Se hicieron fotografías en el primero, segundo y tercer orden.

Los dispositivos empleados para la producción del espectro pueden resumirse en tres: los de arco-llama, arco y chispa. Para el arco se ensayaron dos electrodos de manganeso metálico; pero hubo que desecharlos porque el arco saltaba poco satisfactoriamente, el manganeso se proyectaba por el aire en pequeños trozos que ardían. Los mejores resultados se obtuvieron poniendo un trozo de cloruro de manganeso (previamente desecado y fundido) entre electrodos de carbón y usando corriente de la empleada para alumbrado a 110 voltios. El arco que se obtenía así estaba formado por dos regiones francamente diferentes: una, la interior, era de color gris azulado muy brillante; la otra, la exterior, formaba una llama alargada por arriba en forma de penacho de color verde fuerte, pero de mucho menor brillo. Colocando el cloruro de manganeso mezclado con cloruro sódico, se obtiene un arco en el que se pueden separar mucho los dos polos, y que por su baja temperatura puede ser llamado arco-llama. El espectro de chispa fué obtenido haciendo pasar la descarga condensada de una bobina de inducción a través de dos trozos de manganeso metálico, distantes uno de otro, aproximadamente, un milímetro.

Las placas usadas han sido las que a continuación se detallan: *Imperial,* ordinarias, entre λ2400A y λ4500A; para la región verde las placas *Marion,* llamadas «Iso-record», han dado excelentes resultados, y para la región roja pancromáticas *Wratten Wainwright.*

Los valores de las longitudes de onda dados por Fuchs han sido usados de un modo general. En algunos, pocos casos, sin embargo, se han empleado los valores de Kilby (1) o de Exner y Haschek (2). Se han medido algunas líneas nuevas y se han remedido algunas otras. Para ello se fotografiaba el espectro del hierro al lado del manganeso, sirviendo así de

---

(1) *Astroph. J.*, vol. *30,* pág. 243 (1909).

(2) *Tabelle der Funkenspectra.* Wien (1902), y *Tabelle der Bogenspectra.* Wien (1904).

espectro de comparación; los valores de las longitudes de onda del hierro fueron tomados de Burns (1).

Las longitudes de onda de las líneas del manganeso fueron corregidas de vacío por medio de los datos dados por Meggers, y tomando recíprocos se calcularon los valores de los números de onda.

Impurezas.—Algunas de las líneas que figuran en las tablas de Fuchs son probablemente debidas a otros elementos que acompañan como impurezas al manganeso. A continuación va una lista de las que fueron notadas:

λ Fuchs	Int.	Elemento probable	λ (I. A.)	Int.
2795,525	2	Mg	2795,53	10
2833,056	1u	Pb	2833,066	10R
2839,999	1	Sn	2839,985	10R
3247,545	2	Cu	3247,552	10R
3349,406	1	Ti	3349,409	10R
3361,215	1	Ti	3361,219	10R
3371,458	1	Ir	3371,460	8
3502,289	1	Co	3502,285	10R
3683,473	1	Pb	3683,474	6R
3798,262 (2)	1	Mo	3798,259	10R
3864,107 (2)	3	Mo	3864,115	10R
3933,663	1	Ca	3933,674	10R
3961,534	1	Al	3961,538	10R
3968,471	1	Ca	3968,479	10R
4226,728	3	Ca	4226,730	10R
4302,527	2	Ca	4302,528	10R
5183,625	1	Mg	5183,60	10R
5889,929	1	Na	5889,965	10R
5895,924	1	Na	5895,932	10R
6122,248	2	Ca, Co?	6122,24	10
6162,199	1	Ca, Co?	6162,18	9
6384,687	3	Ni	6384,690	5u
6707,836	4	Li	6707,82	10R

(1) *Zeits. f. wiss. Photog.*, vol. *12*, pág. 219 (1913). En estas tablas han sido notadas unas pocas líneas que parecen debidas a impurezas, y son las siguientes:

λ Burns	Int.	Elemento probable	λ (I. A.)	Int.	Observaciones
3395,382	(1)	Co	3395,377	(8)	λ de Hamm. *Zeit. f. wiss. Photog.* vol. 13, pág. 130 (1913).
3433,042	(2*b*)	Co	3433,044	(10)	
43,645	(1)	Co	43,650	(10)	
49,447	(1)	Co	49,446	(10)	
3798,259	(1)	Mo	3798,259	(10R)	λ de Puhlmann. *Zeit. f. wiss. Photog.*, vol. 17, pág. 97 (1917).
3864,110	(1)	Mo	3864,115	(10R)	
3961,534	(1)	Al	3961,538	(10)	λ de Grunter. *Zeit. f. wiss. Photog.*, vol. 13, pág. 1 (1918).

(2) Estas líneas no se encuentran en las tablas de Fuchs, sino en las de Kilby.

§ 5.—Sistema de tripletes ordinarios y líneas de combinación

En el espectro de arco del manganeso, Kayser y Runge (1) señalaron cinco tripletes con separaciones aproximadas de **173** y **129**, y con ellos formaron dos series: una de tipo neto, y otra de tipo difuso. Las fórmulas dadas por ellos fueron:

$$\nu = 41223.86 - 125299n^{-2} - 1377549n^{-4} \text{ (serie difusa)}$$
$$\Delta\nu_1 = \mathbf{172.07} \qquad \Delta\nu_2 = \mathbf{129.14}$$

$$\nu = 41222.15 - 119890n^{-2} - 580770n^{-4} \text{ (serie neta)}$$
$$\Delta\nu_1 = \mathbf{173.78} \qquad \Delta\nu_2 = \mathbf{129.14}$$

Se ha intentado extender estas series, pero para ello se encuentra dificultad muy grande, debido a que el espectro del manganeso tiene muchísimas líneas, y los tripletes que se han de esperar han de ser débiles y, por tanto, difíciles de encontrar entre todo el conjunto de líneas. A pesar de ello, se han encontrado algunos tripletes que figuran en la tabla I, con los que las series pueden extenderse algo.

TABLA I

Series de tripletes ordinarios del manganeso

PRINCIPAL.—$2s - mp$

$2s = 20506.13$

λ	Int.	ν	Δν	m	$mp_{1,2,3}$
— 4823.522	(10R)	— 20725.96	**173.71**	(2)	41232.09
— 4783.432	(9R)	— 20899.67	**129.18**		405.80
— 4754.048	(9R)	— 21028.85			534.98
15263.1	—	6550.0	—	(3)	13956.1
7646.34	(3*n*)	13074.56	**9.52**	(4)	7431.57
51.91	(3*n*)	65.04	**7.38**		41.09
56.24	(2*n*)	57.66			48.47
6315.064	(2)	15830.78	—	(4)?	4675.35

(1) *Abh. Berl. Akad.* (1894); también Kayser, *Handbuch der Spektroscopie*, vol. *2*, pág. 551 (1902).

NETA.—$2p - ms$

$2p_1 = 41232.09$, $2p_2 = 41405.80$, $2p_3 = 41534.98$.

λ	Int.	ν	Δν	m	ms
4823.522	(10R)	20725.96			
4783.432	(9R)	20899.67	173.71	(2)	20506.13
54.048	(9R)	21028.85	129.18		
3178.508	(6)	31452.24			
61.055	(5)	625.87	173.63	(3)	9779.89
48.192	(4)	755.09	129.22		
2818.09	(3)	35474.8			
04.35	(2)	648.3	173.5	(4)	5757.4
2794.23	(2)	777.5	129.2		
2670.22	(2)	37439.0			
57.88	(1)	612.8	173.8	(5)	3793.1
48.79	(1)	741.8	129.0		
2595.77	(4)	38512.7			
84.12	(3)	686.4	173.8	(6)?	2719.4
75.51	(5)	815.6	129.2		

DIFUSA.—$2p - md$

$2p_1 = 41232.09$, $2p_2 = 41405.80$, $2p_3 = 41534.98$.

λ	Int.	ν	Δν	m	$md^{1,2,3,4,5}$
3570.034	(7R)	28002.97			
69.798	(9R)	004.82	1.85		
69.499	(10R)	007.16	2.34		
			173.71		$md^1 = 13224.93$
3548.180	(7.5R)	28175.44			$md^2 = 227.27$
48.024	(8R)	176.68	1.24	(3)	$md^3 = 229.12$
47.792	(8 5R)	178.52	1.84		$md^4 = 230.38$
			129.17		$md^5 = 231.30$
3532.110	(8R)	28303.68			
31.990	(7.8R)	304.58	0.90		
31.833	(7.5R)	305.85	1.27		
2940.51	(7*n*)	33997.8			
25.59	(6*n*)	34171.2	173.4	(4)	7234.7
14.62	(6*n*)	34299.8	128.6		
2726.15	(4*n*)	36670.9			
13.35	(3*n*)	844.0	173.1	(5)	4561.8
03.98	(3*n*)	972.6	128.6		
2624.80	(2)	38086.7			
12.86	(2)	260.8	174.1	(6)	3145.3
04.21	(1)	389.4	128.6		

FUNDAMENTAL.—$3d - mf$

$3d^1 = 13224.93$

λ	ν	m	mf
15964.9	6262.0	(4)	6962.9
11377.9	8786.6	(5)	4438.3

LÍNEAS DE COMBINACIÓN

λ	Int.	ν	ν calc.
3664.624	(1)	27280.18	$2p_1 - 3p = 27276.0$
3642.662	(1)	27444.65	$2p_2 - 3p = 27449.7$

Serie neta, *2p—ms. (m = 2. 3...).*—El primer triplete de esta serie se debe a Kayser y Runge. Las observaciones de Janicki (1) sobre la estructura de las líneas del manganeso, muestran que ese triplete está formado por tres líneas simples y netas. A baja temperatura se presentan muy intensas, por lo que han sido clasificadas por King (2) como líneas de clase I. Se han encontrado en algunos espectros, especialmente en los de los metales del grupo del hierro, debido a que el Mn acompaña como impurezas a esos metales (3). Los valores adoptados de las longitudes de onda son los de Fuchs. El segundo miembro de la serie neta fué también trazado por Kayser y Runge; pero las longitudes de onda que figuran en la tabla han sido tomadas de Fuchs. La primera línea del tercer triplete es algo dudosa porque está enmascarada por otra situada muy próxima a ella; las otras dos dan una separación muy buena usando los valores de Fuchs. El cuarto triplete comprende dos líneas observadas por Exner y Haschek y por Fritsch que han sido remedidas ahora; la tercera línea es muy débil y no había sido señalada anteriormente. Existen otras tres líneas que tienen separaciones y colocación conveniente para formar el quinto triplete de la serie neta; pero las intensidades no siguen la gradación acostumbrada.

---

(1) *Ann. d. Physik*, vol. *29*, pág. 849 (1909).

(2) *Astroph J.*, vol. *53*, pág. 133 (1921).

(3) Eder y Valenta. *Wien Ber.*, vol. *118*, IIa, pág. 1077 (1909); Burns, *Zeits. f. wiss. Phot.*, vol. *12*, pág. 233 (1913). En el atlas del espectro del hierro, de Fabry y Buisson, pueden también verse esas tres líneas bastante intensas.

Usando los valores de los números de ondas de las primeras componentes de los tres primeros tripletes de la serie neta, se han calculado las constantes de una fórmula de tipo Hicks con el siguiente resultado:

$$s_1(m) = 41217.17 - \frac{109678.3}{\left[m + 0.427114 - \frac{0.227155}{m}\right]^2}$$

Las diferencias residuales que esta fórmula da para los diferentes miembros de la serie en números de ondas observadas, menos números de ondas calculados, son:

m =	2	3	4	5	6?
ν(O—C) =	+0.01	0.00	+0.01	+8.76	—17.51?

Serie difusa, 2p—md. (m = 2, 3...).—Kayser y Runge trazaron la serie con los tres primeros miembros que figuran en la tabla I. El primero estaba compuesto, en su lista, por tres líneas λλ3569.95, 3548.16, 3531.91 (en escala Rowland); pero advertían la posibilidad de que fuera más complejo.

En efecto: al lado de esas tres líneas hay otras seis que deben considerarse ciertamente como formando parte de este triplete difuso. No concuerdan los valores de longitudes de onda de esas líneas dados por diferentes autores, como puede verse en la tabla II; la dificultad para una medida exacta de dichas líneas proviene de que están agrupadas de tres en tres, y en cada grupito de éstos las líneas están muy próximas; además, la dificultad se hace mayor debido a que son difusas y con gran tendencia a presentarse como líneas de absorción, lo que hace que su resolución sea difícil. Para vencer estas dificultades y conseguir una remedición más exacta, se usó un arco entre carbones en el que se colocaba una cantidad pequeñísima de cloruro de manganeso, con lo que se evitaba la absorción de las líneas por el vapor metálico que rodea al cráter, y se hicieron las observaciones en el espectro de tercer orden. Los resultados figuran en la lámina 1, fig. 3. La fotografía original ha sido ampliada aproximadamente unos 14 diámetros; pero como las separaciones de los tres grupitos de tres líneas son relativamente muy grandes, los grupos no figuran en la lámina en sus verdaderas posiciones, sino que se les ha colocado a distancias proporcionales a ellas.

Los nuevos valores de las longitudes de onda se comparan con los valores dados por otros autores en la tabla II.

TABLA II

Longitudes de onda de las componentes del primer triplete difuso

λ Catalán	Int.	Kilby	Fuchs	Ex. y H. (1)	Burns (2)	Hamm (3)	Rowland en el sol (4)
3570.044	7 R	.061 4	.101 4	.02 4			.033 4
69.798	9 R	.796 8	.799 8 R	.80 10 R			.808 2
69.499	10 R	.485 5	.495 6 R	.46 15 R			.499 4
48.180	7 1/2 R	.187 4	.186 4 R	.18 4 R			.182 5
48.024	8 R	.025 4	.022 5 R	.03 10 R	.024	.020	.025 3
47.792	8 1/2 R	.790 5	.792 5 R	.76 10 R		.793	.791 5
32.110	8 R	.128 5	.109 5 R	.20 5 R			.112 3
32.990	7.8 R	.002 5	.999 5 R	.94 3			.993 4
31.833	7 1/2 R	.839 5	.838 4 R				.832 3

Nótese que las nuevas medidas concuerdan perfectamente con las dadas por Rowland para las líneas solares. La principal excepción es la segunda línea, que difiere en 0.010A.; en cambio, la nueva medida concuerda con los valores dados por Kilby y los otros autores. Las líneas λλ3547.792 y 3548.024 tienen aproximadamente los mismos valores en todas las medidas; pero, en cambio, los restantes difieren mucho los unos de los otros.

Los valores de los números de ondas han sido calculados a partir de las nuevas longitudes de onda, y son los que figuran en la tabla I. Puede verse que las separaciones que existen entre la primera y la quinta, y entre ésta y la novena, son prácticamente idénticas con las que muestra el primer triplete neto *s*(1), y además que los mismos intervalos separan también la segunda de la sexta, y la cuarta de la octava. La figura 1.ª es un esquema que muestra claramente estas relaciones, y además compara estos tripletes con un triplete difuso típico de las series de los alcalinotérreos. Para facilitar la presentación del esquema se han exagerado las

(1) Exner y Haschek, corregidas a I. A.

(2) Medidas de Burns en el espectro del hierro. *Zeit. f. wiss. Photog.*, volumen *12*, pág. 233 (1913).

(3) Medidas de Hamm en el espectro del níquel. *Zeit. f. wis. Photog.*, volumen *13*, pág. 130 (1914).

(4) Medidas de las correspondientes líneas de Fraunhofer, corregidas a I. A.

distancias entre los satélites, reteniendo, sin embargo, sus proporciones relativas. De igual modo, tampoco el triplete difuso de los metales alcalino-térreos representa un triplete real, sino que ha sido dibujado con separaciones arbitrarias para facilitar su comparación con el manganeso. El grosor de las líneas es aproximadamente proporcional a su intensidad relativa. En la parte inferior del esquema se hace un análisis de las estructuras de los dos tripletes difusos. Los símbolos $\Delta\nu_1$ y $\Delta\nu_2$ representan en ellos las separaciones mayor y menor del triplete neto, respectivamente.

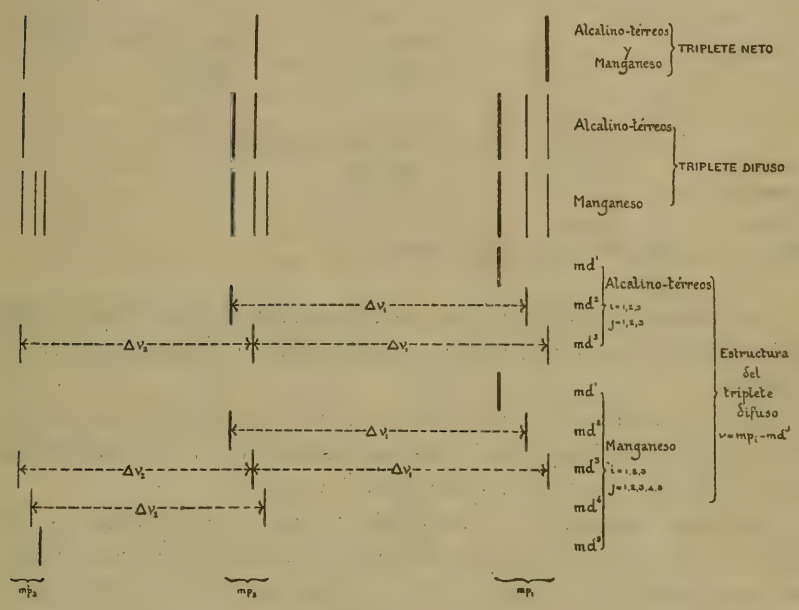


Fig. 1.ª

Los tres términos que se indican a la derecha del dibujo son los que dan origen a las líneas que están situadas enfrente de ellos, por combinación con otros términos que se han escrito en la parte inferior. Nótese que en el manganeso el término difuso toma *cinco* valores diferentes, y en los tripletes difusos, hasta ahora señalados, solamente tenía *tres*. En uno y otro caso, todas las combinaciones posibles entre los términos *mp* y *md* no aparecen en forma de líneas reales, sino solamente algunas distribuídas de un modo regular. Si para facilitar su representación escribimos *j*, *i* para indicar la combinación $\nu = mp_i - m'd^j$, las líneas que aparecen

como líneas reales son las que corresponden a los siguientes valores de *j*, *i*:

Alcalino-térreos			Manganeso				
		3,1			3,1	4,1	5,1
	2,2	3,2		2,2	3,2	4,2	
1,3	2,3	3,3	1,3	2,3	3,3		

Así, usando los valores de las frecuencias, el primer triplete difuso podrá ser representado del siguiente modo:

				(7 ½ R)		(7.8 R)		(8 R)
				28305.85	**1.27**	28304.58	**0.90**	28303.68
				129.17		**129.14**		
		(8 ½ R)		(8 R)		7 ½ R)		
		28178.24	**1.84**	28176.68	**1.24**	28175.44		
		173.70		**173.71**				
(10 R)		(9 R)		(7 R)				
28007.16	**2.34**	28004.82	**1.85**	28002.97				

Los números que figuran entre paréntesis representan las intensidades de las líneas, y los en negrillas las separaciones o diferencias entre frecuencias.

De todas las líneas, la más débil es la que corresponde a la combinación *3,3*, y la más intensa la *1,3;* nótese, además, que *5,1* es más intensa que *3,1*, y que *3,2* es más intensa que *3,1* y que *3,3*.

Las líneas componentes del segundo y tercer triplete difuso son anchas, y en algunas de las placas de segundo orden aparecen como resueltas. Los valores de la tabla I han sido tomados de Fuch. Existen en las tablas otras dos líneas que dan la separación $\Delta\nu$ y ellas juntamente con otra medida, ahora forman el cuarto triplete difuso.

Las primeras líneas de los tres primeros tripletes difusos dan la siguiente fórmula:

$$d^3(m) = 41247.01 - \frac{109678.3}{\left[m - 1 + 0.913578 - \frac{0.071699}{m-1}\right]^2}$$

y los valores residuales que se obtienen son:

m =	3	4	5	6
ν(O — C) =	— 0.01	0.00	0.00	+ 18.70

En la tabla I se ha adoptado para $2p_1$ el valor medio de los límites calculados para la serie neta y para la serie difusa, es decir:

Límite calculado para la serie neta 41217.17	Valor medio: 41232.09 = $2p_1$
» » » difusa 41247.01	

y tomando $\Delta\nu_1 = \mathbf{173.71} = 2p_2 - 2p_1$ y $\Delta\nu_2 = \mathbf{129.18} = 2p_3 - 2p_2$ los valores de $2p_2$ y $2p_3$ resultan así $2p_2 = 41405.80$ y $2p_3 = 41534.98$. Restando en cada serie a los valores del límite los de las frecuencias de las líneas resultan los de las partes variables o términos $2s$, $3s$..., $3d$, $4d$..., que figuran en la tabla I a la derecha de cada serie.

Serie principal, 2s — mp. (m = 2, 3...).—El primer miembro de esta serie es el primero de la serie neta tomado con signo negativo. Puesto que el valor de $2p$ es conocido, por medio de las tablas de Rydberg (1), podremos calcular de un modo aproximado el valor de $3p$. Así, siendo $2p_1 = 41232.09$ de dichas tablas, sacamos que $3p_1$ debe ser aproximadamente 14200, y, por consiguiente, $2s - 3p_1$ debe estar hacia ν6500. Este segundo miembro de la serie principal debe ser un triplete con su línea más intensa del lado de las longitudes de onda cortas y con separaciones más pequeñas que $\Delta\nu_1$ y $\Delta\nu_2$. En la región ν6500 existen varias líneas, pero ninguna de ellas es triplete conveniente para $p(2)$. La línea intensa λ15263.1A($= \nu$6550.0) ha sido adoptada como $p(2)$ en la hipótesis de que sea un triplete no resuelto en estas determinaciones del infra-rojo. El tercer miembro de la serie principal debe esperarse, según las tablas de Rydberg, hacia λ7650A. En las listas dadas por Meggers y Kiess se encuentran tres líneas de igual carácter difuso que forman un triplete con intensidades y separaciones apropiadas, y ha sido adoptado como $p(3)$. Por último, la línea λ6315A, que cae dentro de la serie formada por las anteriores, se adopta, aunque con grandes reservas, para $p(4)$.

La serie principal, tal como ha sido trazada, no cuenta, en verdad, grandes puntos de apoyo; pero, sin embargo, es la más probable.

Los valores de los términos de las series difusa y neta puede verse que guardan una estrecha analogía con los correspondientes en las series del magnesio, de tal modo, que los miembros de las dos series del manganeso caen muy próximos de los del magnesio. Y así como en el magnesio la existencia de la serie de tripletes de tipo principal es un poco dudosa,

---

(1) *Kgl. Svenska Vetensk. Akad. Handl.*, vol. *23*, núm. 11; ver también A. del Campo y M. A. Catalán. *Anales Soc. Esp. Fís. y Quím.*, vol. *18*, página 118 (1920), y A. Fowler, *Series lines in Spectra* (1922).

de igual modo también en el manganeso la existencia de la serie principal de tripletes es realmente poco convincente.

Serie fundamental, $3d - mf$. $(m = 4,5...)$.—Esta serie se presenta en el magnesio relativamente débil, así que por analogía debemos esperar que también en el manganeso lo sea. Los valores de $4f$ y $5f$ para todos los elementos (1) son muy próximos a 6950 y 4420 respectivamente. Si esto es válido, para el manganeso habremos de esperar las líneas $3d - 4f$ y $3d - 5f$, no lejos de $3d - 3950 = 6277$ y $3d - 4420 = 8807$. En el infra-rojo las líneas más próximas a $\nu 6277$ son $\nu 6550.0$, $\nu 6262.0$ y $\nu 5767.0$; de ellas ni $\nu 6550$ ni $\nu 5767$ dan valores de $4f$ suficientemente próximos a 6950; en cambio, la línea intensa $\nu 6262.0$ ($= \lambda 15964.9$A, valor de Randall y Barker, corregida a I. A.), sí lo da y por ello ha sido escogida para $f(4)$. Cerca de $\nu 8807$ solamente existe una línea, relativamente débil, $\nu 8786.6$ ($= \lambda 11397.9$A), la cual es conveniente para $f(5)$.

Si se supone que $\nu 6262.0$ y $\nu 8786.6$ forman dos miembros consecutivos de una serie, el límite de ésta puede ser calculado por medio de las tablas de Rydberg; así se obtiene el valor 13233, el cual es muy próximo al valor $3d^3 = 13229$, determinado partiendo de la serie difusa, apoyando, por tanto, esta coincidencia, las conclusiones precedentes.

A esta serie se le puede poner una objeción, y es que siendo el término $3d^j$ quíntuple, la serie fundamental debe tener, sus miembros formados por líneas complejas. Esta objeción, sin embargo, es de poco peso, pues los cinco valores de $3d$ difieren tan poco unos de otros, que no es posible esperar resolución de las líneas a que dan lugar si éstas están situadas en el infra-rojo, como sucede con las de la serie fundamental aquí trazada.

Líneas de combinación en el sistema de tripletes ordinarios.—El principio de combinación de Ritz dice que los términos o partes variables de las series más importantes pueden combinarse de diferentes modos, dando origen a otras series de líneas llamadas de combinación (2). En el caso presente, solamente podemos esperar series con los límites $2s$, $2p$, $3p$ y $3d$, ya que los demás términos son demasiado pequeños para que sirvan como límites de series que caigan dentro de la región observada.

En los espectros de los alcalinos la combinación $2p - mp$ es regularmente intensa; por el contrario, en los alcalino-térreos es muy débil y du-

---

(1) F. Paschen. *Ann. d. Physik.*, vol. *29*, pág. 660 (1909) y vol. *33*, página 734 (1910).

(2) Para estas combinaciones rige una ley de selección. Véase Sommerfeld, loc. cit., pág. 396 (1922).

dosa. En el manganeso se encuentran dos líneas, que figuran en la tabla I, cuyas frecuencias corresponden, aproximadamente, con los valores de $2p_1 - 3p$ y $2p_2 - 3p$. Como el termino $3p$ debe ser triple, no puede esperarse gran concordancia en los resultados. Otra serie de combinación algo intensa en otros espectros es $3d - mp$. Aquí, el primer miembro, $3d - 3p$, cae fuera de la región conocida; el segundo, $3d - 4p$, cae en el infra-rojo, y será demasiado débil para observaciones infra-rojas. Las demás combinaciones que pudieran existir, faltan por razones análogas. Nótese qué pocas líneas de combinación pueden existir y lo mismo ocurre en el magnesio, pues depende de los valores de los términos, y ya se ha visto que son muy parecidos en los dos espectros.

§ 6.—Las líneas de intercombinación $1S - 2p_2$ y $1S - 2p_3$

En los espectros de arco de los alcalino-térreos, además del sistema de series de tripletes, existe un sistema de simpletes y ciertas líneas llamadas «líneas de intercombinación», que se forman con términos procedentes de las series de tripletes combinados con términos de las de simpletes.

El conocimiento de la existencia de estas líneas de intercombinación se debe a Paschen (1), el cual encontró que algunas líneas de los espectros del cadmio, del magnesio, del calcio y del mercurio podían ser representadas en función de términos x desconocidos; así en el cadmio existen las combinaciones $2p_1 - x$, $x - 4f$, $x - 5f$, en las que x representa la misma cantidad en las tres líneas. En el caso del magnesio se conocía una serie de simpletes, ya de antiguo reconocida por Rydberg, y otra también de simpletes encontrada después por Fowler y Shaw; aplicando a esas series la fórmula de Ritz, dedujo Paschen (2) los valores de las partes variables o términos de esas series, y encontró que esos términos formaban también líneas de combinación con términos de las series de tripletes. Análogamente señaló después que las series de simpletes de Saunders del Zn y Cd, tratadas por la fórmula de Ritz, daban términos mx que eran precisamente los que él había determinado anteriormente y designado con x. El mayor término de la serie neta de simpletes que hasta entonces se había hallado era 2S; pero, posteriormente, Paschen (3) mismo

(1) *Ann. d. Physik.*, vol. *29*, pág. 625 (1909).
(2) *Ann. d. Physik.*, vol. *30*, pág. 746 (1909).
(3) *Ann. d. Physik.*, vol. *35*, pág. 860 (1911).

halló el término 1S y, en seguida, la serie de intercombinación 1S — mp_2, en los espectros del cinc, del cadmio y del mercurio. Sobre la existencia de esta serie discutieron Stark (1) y Paschen (2), pero los trabajos posteriores han confirmado los puntos de vista sustentados por el último.

La trascendencia de la existencia de las líneas de intercombinación es muy grande, porque además de la extensión que da al principio de combinación de Ritz, demuestra de un modo terminante que los dos sistemas de series de tripletes y de simpletes tienen un origen común en el átomo, a diferencia del sistema de dobletes, que presentan estos mismos elementos y cuyo origen se cree que es distinto, pues no presenta ninguna relación con los dos sistemas anteriores (3).

Entre todas las líneas de intercombinación sobresale una, la 1S — $2p_2$, cuyo interés en estos últimos años ha llegado a ser muy grande. En efecto, los trabajos de Frank, Hertz, Mc Lennan y otros han demostrado que cuando el vapor calentado de algunos elementos es bombardeado por electrones acelerados por un potencial creciente, llega un momento en que el vapor emite una radiación monocromática que es precisamente la 1S—$2p_2$, y que el potencial así determinado es el calculado por la teoría de los cuantos para la emisión de esa radiación. A esa línea se la ha llamado línea de «resonancia».

Las condiciones en que aparece en los espectros ordinarios son muy interesantes y características. Cuando Paschen, en los trabajos anteriormente reseñados, señaló la existencia de esa línea de intercombinación, no hizo mención ninguna acerca de las condiciones en que prevalece.

Saunders (4), al dar una noticia informativa de esos trabajos de Lorenser y de los de Fowler en el espectro del magnesio, hace notar que la serie 1S—*mp* se presenta muy intensa en el horno eléctrico.

Con objeto de señalar bien de una vez para siempre las condiciones en que la línea aparece, a continuación van reunidos los datos que se refieren a esa línea en los espectros en que era conocida, añadiendo además los relativos al manganeso, deducidos de lo que más adelante ha de detallarse.

---

(1) *Ann. d. Physik.*, vol. *39*, pág. 1612 (1912).
(2) *Ann. d. Physik.*, vol. *40*, pág. 602 (1913).
(3) A. Fowler, *Phil. Trans. (A).*, vol. *214*, pág. 263 (1914).
(4) *Astroph. J.*, *41*, 327 (1915).

TABLA III

Las líneas 1S — 2p

Elemento	λ(I. A.)	ν	INT. Chispa	INT. Arco	INT. Horno eléctico Alta	INT. Horno eléctico Media	INT. Horno eléctico Baja	Clase de temp	Potencial de resonancia en volts Cal.	Potencial de resonancia en volts Obs.
Mg	4571.114	21870.40	1	5	?	80	80	IA	2.699	2.70 (1)
Ca	6572.783	15210.06	»	8	30	150	100	IA	1 877	1.90 (2)
Sr	6892.598	14504.32	1	50	50r	50	50	I	1.790	»
Ba	7911.36	12636.6	»	3	3	6	10	IA	1.559	»
					Llama					
Zn	3075.88	32501.6	5	8	»	»	»	»	4.010	4.1; 4.18 (3)
Cd	3261.05	30656.1	6	10	La más intensa			»	3.783	3.88; 3.95 (3)
Hg	2536.52	39412.3	20	30	La más intensa			»	4.863	4 9; 4.76 (4)
Mn	5394.677	18531.65	4	10	30	30	30	IA	2.29	»
Mn	5432.555	18402.45	4	4	35	35	35	IA		

Magnesio.—Liveing y Dewar (5) dicen que encuentran dos líneas o bandas hacia λ4580 y λ5140. King (6) estudia el espectro dado por un horno eléctrico y hace ver que mientras todas las líneas más fuertes del espectro disminuyen en intensidad cuando se pasa del arco al horno eléctrico, la λ4571 aumenta considerablemente. King (7), posteriormente, estudia la intensidad de las líneas del espectro a diferentes temperaturas del horno eléctrico, y la única línea que aumenta de intensi-

(1) Foote y Mohler, *Phil. Mag.*, *37*, 33 (1919). Mohler, Foote y Meggers, *Jour. Opt. Soc. Amer.*, *4*, 364 (1920). *Bur. of Stand.*, N.º 408 (1920). Foote, Meggers y Mohler, *Phil. Mag.*, *42*, 1002 (1921).

(2) Mohler, Foote y Stimson, *Bur. of Stand.*, N.º 368 (1920). *Phys. Rev.*, *14*, 534 (1920).

(3) Tate y Foote, *Phil. Mag.*, *36*, 64 (1918). Mohler, Foote y Meggers., loc. cit.

(4) Franck y Hertz, loc. cit. Franck y Einsporn, loc. cit. Mohler, Foote y Meggers, loc. cit.

(5) *Proc. Roy. Soc.*, *27*, 350 (1878).

(6) *Astroph. J.*, *21*, 252 (1905), y *Ann. d. Physik*, *16*, 360 (1905).

(7) *Astroph, J.*, *48*, 33 (1918).

dad al disminuir la temperatura es λ4571. Mohler, Foote y Stimson (1) hacen notar que λ4571, que es $1S-2p_2$, es la más brillante del espectro a bajas temperaturas, y, sin embargo, es débil en el arco.

Calcio.—Gale y Adams (2) dicen que λ6573, que se refuerza al pasar del cráter a la llama del arco de tal modo que su intensidad varía como 0 a 5, se refuerza también al pasar del espectro del sol, 1, al de las manchas solares, 8, y añaden que, de todos los casos estudiados, éste es el en que mayor refuerzo se encuentra por el paso del arco a la llama. King (3) dice que esta línea es única entre las del calcio, pues siendo débil en el arco, se refuerza considerablemente al ir disminuyendo la temperatura. Foote, Mohler y Stimpson (4) dicen que la línea $1S-2p_2$ no ha sido correctamente identificada en ningún trabajo publicado, pero que es λ6572.78, porque está de acuerdo con los mejores valores de las constantes y que las propiedades físicas de esta línea están bien determinadas.

Estroncio.—Dice King (5) que la línea λ6892.62 es la más intensa a baja temperatura y la única de clase I en esa región. En sus tablas de clasificación puede verse que todas las líneas disminuyen en intensidad, según disminuye la temperatura, incluso la λ4607.3 (1S—2P) que comenzando en (600R) en arco llega a tener la intensidad (300R) a 1650°; en cambio, la línea λ6892.62 conserva su intensidad a las temperaturas más bajas, lo que demuestra que aunque clasificada por King como perteneciente a la clase I, es de condición diferente que el resto de las líneas de clase I, análogamente a lo que sucede con las correspondientes del Mg y del Ca.

Bario.—Según King (6), existe un grupo importante de líneas en el espectro del Ba que pertenecen a la clase I, entre las cuales se destaca la λ7911, que es de clase IA. Esta línea se ensancha a alta temperatura, y su baja densidad puede ser debida a un comienzo de inversión, pero la gran intensidad a baja temperatura de esta línea débil en arco es muy notable. Saunders (7) dice que la serie $1S-mp_2$ ha recibido considerable atención en el espectro de otros elementos por su gran importancia, y que es intensa

---

(1) *Phil. Mag.*, *40*, 79 (1920).
(2) *Astroph. J.*, *25*, 87 (1907).
(3) *Astroph. J.*, *48*, 21 (1918).
(4) *Phil. Mag.*, *40*, 78 (1920).
(5) *Astroph. J.*, *51*, 179 (1920).
(6) *Astroph. J.*, *51*, 179 (1920)
(7) *Astroph. J.*, *51*, 35 (1920).

a bajas temperaturas en el horno eléctrico. Añade que λ7911 es la única que, según las experiencias de King, tiene esta condición, y, por tanto, debe ser $1S-2p_2$; además de que cae muy cerca del sitio calculado, aproximadamente, empleando el valor de 1S deducido de la serie $1S-mP$.

Cinc.—La línea λ3075 ha sido identificada por Paschen (1) como la $1S-2p_2$, y Mac Lennan y Henderson (2) han demostrado que es la radiación monocromática producida por bombardeo electrónico. En la bibliografía no se encuentran detalles acerca de las condiciones en que esta línea aparece en el espectro.

Cadmio.—La línea λ3261 fué identificada por Paschen (3) como la $1S-2p_2$, y Mac Lennan y Henderson (4) la dan como la línea de resonancia. Watteville (5), estudiando el espectro de llama obtenido con un pulverizador, encuentra que λ3261 es la más intensa del cadmio y la primera que aparece.

Mercurio. — Fué identificada por Paschen (6). Frank y Hertz (7) encontraron que esta línea aparecía como radiación única producida por bombardeo de electrones a bajo potencial. Liveing y Dewar (8) hacen notar que esa línea se invierte muchísimo y en una zona de gran anchura cuando la cantidad de vapor es grande y que además es intensa en llama. También Liveing (9) la encuentra en la llama. Watteville (10) señala que en llama es la única línea del mercurio que aparece y que es muy intensa.

En resumen, puede decirse que en todos los elementos en que hasta hoy se conoce la línea $1S-2p_2$ se presenta con iguales propiedades bien características: 1.ª Que a bajas temperaturas es la primera línea que aparece. 2.ª Que al ir elevando la temperatura su intensidad relativa, disminuye de tal modo que en el arco puede ya no ser predominante por su intensidad. Nótese, además, el hecho interesante que de las tres líneas de combinación que el término sencillo 1S pudiera dar con el término

---

(1) *Ann. d. Physik, 35,* 863 (1911).
(2) *Proc. Roy. Soc. A., 92,* 475 (1915).
(3) *Ann. d. Physik, 35,* 863 (1911).
(4) *Proc. Roy. Soc. A., 92,* 475 (1915).
(5) *Phil. Trans. A., 204,* 139 (1904).
(6) *Ann. d. Physik., 35,* 863 (1911).
(7) *Ber. d. Deuts. Phys. Ges.,* Heft. 2, pág. 44 (1913).
(8) *Phil. Trans. A., 174,* 187 (1883).
(9) *Proc. Camb. Phil. Soc., 10,* 88 (1898).
(10) C. R., *142,* 269 (1906).

triple, solamente aparece en los alcalino-térreos y en el Zn, Cd y Hg, $1S—2p_2$ (1).

Teniendo en cuenta todo lo que antecede, fué emprendida la tarea de buscar la línea $1S—2p_2$. Primeramente se hicieron observaciones visuales de la llama de un arco en el cual se colocaba un gran trozo de cloruro de manganeso entre dos electrodos de carbón. En la parte visible del espectro existían bastantes líneas que permanecían fuertes en la llama, pero a veces solamente quedaban dos que eran:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν
5394.677	(7)	18531.65	**129 20**
5432.555	(5)	18402.45	

Su separación muestra que aquí podrían existir las líneas $1S—2p_2$ y $1S—2p_3$.

Se hicieron una porción de intentos para obtener una fotografía del espectro cuando solamente se hallan presentes estas dos líneas, pero la inestabilidad del arco hizo ello poco menos que imposible. Sin embargo, mezclando el cloruro de manganeso con cloruro de sodio, método que ha sido adoptado anteriormente por Fowler (2) para obtener espectros de arco-llama, se consiguieron fotografías satisfactorias.

Los resultados pueden verse en la figura 1 de la lámina 2, en la que (*a*), (*b*) y (*c*) representan tres estados diferentes y sucesivos de temperatura: (*a*) es el espectro ordinario del arco; (*b*) es el espectro del centro del arco-llama, y (*c*) es un borde de este arco-llama. Las exposiciones en el espectro de primer orden de una red cóncava de diez pies de radio, fueron un minuto, ocho minutos y veinte minutos, respectivamente. Las tres fotografías fueron tomadas con placas *Marion, Iso-record,* que son muy rápidas para la región verde.

Se puede notar que en (*c*) las dos únicas líneas presentes (3) son λ5394.7 y λ5432.6, y que la λ5341.1, que aparece fuertemente intensa en (*a*) y regular en (*b*), desaparece totalmente en (*c*).

Confirmación de las conclusiones que preceden se encuentra en obser-

---

(1) Esto es explicado por el principio de selección. Véase Sommerfeld, loc. cit., pág. 450 (1922).

(2) *Phil. Trans. A. 209,* 52 (1908).

(3) Excepción hecha de la línea λ5535.53, que es la primera de la serie principal de simpletes, 1S –*m*P, del bario que estaba como impureza.

vaciones anteriores. Lockyer (1) observó la línea λ5395 en el espectro de llama Bunsen del manganeso. Esta línea y la 5433 fueron señaladas en la llama por Hagenbach y Konen (2). Estas dos mismas aparecen en el espectro de llama del manganeso en el atlas de Eder y Valenta (3).

Después que se habían obtenido los resultados que preceden apareció el trabajo de King (4) en que estudia las variaciones del espectro del horno eléctrico de manganeso con la temperatura. En toda la región estudiada desde λ2594 a λ6606, existen bastantes líneas de clase I y solamente dos de clase IA que son precisamente λλ5394.7 y 5432.6. Obsérvese que todas las líneas señaladas como de clase I presentan su máxima intensidad, bien en arco, como, por ejemplo, la línea λ3807, bien en horno a alta temperatura, como λ4070, o bien en horno a temperatura media, como λ4754, s_1 (1); pero líneas que presenten su máxima intensidad a baja temperatura y que en cambio en arco se presenten de mediana intensidad, solamente existen las dos anteriormente nombradas, λλ5394.7 y 5432.6. En la pág. 142 del trabajo ya citado, dice King: «λ5433 y λ5395 son muy notables por su intensidad a baja temperatura; λ5341 es más fuerte que cualquiera de esas dos a alta temperatura, pero decrece rápidamente por bajo de los 2000°. La temperatura del horno, especialmente cuando es baja, puede determinarse con mucha aproximación comparando λ5395 y λ5433 con λ5341».

Como se ve, el acuerdo es perfecto con los resultados señalados anteriormente.

En resumen: siendo estas dos las únicas líneas que poseen en el manganeso las condiciones que la línea $1S-2p_2$ tiene en todos los elementos en que se ha identificado, y, además, presentando entre sí la separación **129.20** que es $2p_3-2p_2$, se debe concluir que λ5394.677 es $1S-2p_2$ y λ5432.555 es $1S-2p_3$.

Ahora bien: puesto que $2p_2$ y $2p_3$ han sido previamente calculados por diferencia, podrá ser hallado el valor 1S; así:

$$\left.\begin{array}{ll} 1S-2p_2=18531.65 & 1S=18531.65+41405.80=59937.45 \\ 1S-2p_3=18402.51 & 1S=18402.51+41534.98=59937.49 \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{Valor medio:} \\ 59937.47=1S\end{array}$$

y este valor de 1S puede servir de punto de partida para la investigación de un supuesto sistema de simpletes como a continuacion sigue.

---

(1) *Proc. Roy. Soc.*, *43*, 117 (1887).
(2) Atlas der *Emissions Spektra*. Jena (1911).
(3) Atlas *Typicher Spektren*, Tafel VIII-6, Wien (1911).
(4) *Astroph. J.*, *53*, 133 (1921).

§ 7. — Dos sistemas de series paralelas de tripletes y sus analogías con los sistemas de simpletes de los alcalino-térreos.

La primera línea de la serie principal de simpletes 1S — 2P debe esperarse que sea la más intensa y, por consiguiente, la más fácil de identificar. Esta línea presenta propiedades físicas características en los elementos en que se ha encontrado. Es muy persistente a bajas temperaturas, aunque no tanto como la línea 1S — $2p_2$. En el arco suele ser la línea predominante de todo el espectro, y, por consiguiente, cuando el elemento acompaña a otro en pequeñísima cantidad, como una impureza, ésta es la única línea que aparece. Otra propiedad característica es la de su fuerte tendencia a ser absorbida por los vapores que rodean al cráter, lo que hace que raramente se le encuentre en el arco como línea de emisión. Guiándose por estas propiedades, se puede buscar si en el manganeso existe una línea 1S — 2P. Pero aún podremos concretar más acerca de la región en que más probabilidades tiene de encontrarse, si suponemos que por analogía con el magnesio, que hasta ahora ha servido constantemente de guía, el valor de 2P es aproximadamente 24000. Usando el valor redondeado de 1S = 60000 tendremos

$$60000 - 24000 = \nu 36000 \quad \text{o sea} \quad \lambda 2780$$

En toda esta región del espectro no existe línea aislada alguna que tenga las propiedades anteriormente mencionadas, pero muy cerca de λ2780 existe un triplete fuertemente invertido

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν
2794.822	(10R)	35769.94	
2798.273	(9R)	725.82	44.12
2801.076	(9R)	690.07	35.75

Las líneas de este triplete se encuentran como líneas de impureza en muchísimos espectros. King (1) dice: «Estas líneas se invierten an-

(1) *Astroph. J.*, *53*, 140 (1921).

chamente en el horno a alta temperatura. El efecto que producen es el de tres líneas de absorción sobre un fondo continuo poco intenso. A temperaturas bajas no son estrechas ni siquiera visibles en verdad, pues el espectro de horno eléctrico no se extiende tan lejos en el ultravioleta. Esta es una particularidad que se encuentra a menudo en el espectro de horno, que líneas ultravioletas que tienen todos los caracteres propios para ser de baja temperatura, requieren altas temperaturas para su producción, a causa de que a bajas temperaturas el espectro cesa antes de llegar a esas longitudes de onda» (1). Desde el primer momento se sintió la evidencia de que este triplete debía representar en el manganeso el primer término de una serie principal análoga a la de simpletes de los alcalino-térreos, y que, por consiguiente, aquí el término 2P era triple, es decir, $2P_1$, $2P_2$ y $2P_3$ (2). Nótese que la línea 1S — 2P en el magnesio se halla en λ2852 bien próxima de la posición de este triplete del manganeso. Considerada esa línea como la primera de la serie neta, es preciso dar a su número de ondas un valor negativo, y, por consiguiente, si en el manganeso, en lugar de una línea se encuentra un triplete, éste ha de ser negativo, o sea su línea más intensa, y su mayor separación deben estar del lado de las longitudes de onda cortas, y así sucede, en efecto, con el triplete λλ2795, 2798, 2801.

Adoptado ya éste para 1S — $2P_{1,2,3}$, se puede empezar la tarea de buscar las series. Por la posición de este triplete se comprende que la serie principal debe estar situada en el ultravioleta extremo, de cuya región no existen observaciones al presente; por el contrario, si ese triplete se le considera como el primer miembro negativo de una serie neta, debemos

---

(1) Saunders *(Astroph. J.,* **32**, 155, 1910), con objeto de identificar las líneas de la serie principal de simpletes del Ca, hizo fotografías de una llama oxhídrica coloreada con Ca, y a pesar de las grandes exposiciones dadas, no logró obtener las líneas, que debieran ser de llama, como la primera de la serie, λ4226, que aparecía perfectamente. Mac Lennan y Young *(Proc. Roy. Soc.,* **95**, 277, 1918) han conseguido obtener esas líneas invertidas por el mismo vapor, y así las han identificado. La experiencia negativa de Saunders demuestra que la particularidad señalada por King en el horno es también común a la llama, y como nuestras fotografías de la región más fría del arco muestran también lo mismo, parece ser que es un fenómeno general, debido a la baja temperatura, el que el espectro ultravioleta desaparezca rápidamente.

(2) En realidad, al demostrar que 2P es *triple*, se debería cambiar la notación por 2*p;* pero con objeto de conservar la analogía con las series de simpletes de los alcalino-térreos se ha preferido dejarlo así.

esperar tripletes con sus mismas separaciones que pertenecerán a su serie o a la serie difusa.

Paulson (1), en su trabajo sobre diferencias constantes de frecuencia, ha hecho notar que la separación **35.8** se da dos veces en el espectro del manganeso (una de ellas ya ha sido usada en el triplete $1S - 2P_{1,\,2,\,3}$). Meggers y Kiess (2) han encontrado esta separación dos veces más en el extremo rojo.

Se ensayó si la separación **44.1** estaba asociada a la **35.8**, con los resultados siguientes:

λ (Meg. y K.)	Int.	ν	Δν
7326.55	(7)	13645.25	**44.13**
7302.92	(6)	689.38	**35.95**
7283.80	(6)	725.33	

λ (Fuchs)			
5457.468	(1)	18318.44	**44.11**
70.640	(8)	274.33	**35.85**
81.395	(6)	233.48	

Las primeras tres líneas forman un verdadero triplete, pero las otras tres no guardan la relación de intensidad necesaria para ello; más tarde se verá que estas tres líneas forman parte de un grupo más complejo.

La separación **35.8**, que queda de las señaladas por Paulson, formada entre las líneas λ5517 y λ5506, no está asociada a la separación **44.1**. También se verá más adelante que estas dos líneas forman parte del mismo grupo que las otras tres.

Todavía ha sido encontrado otro triplete con separaciones **44.1** y **35.8** que es:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν
6605.546	(3)	15134.62	**44.11**
6586.357	(2)	178.79	**35.80**
6570.830	(1)	214.59	

(1) *Astroph. J.*, *40*, 300 (1914).
(2) *Sc. Papers Bureau of Standards*, n.° 372 (1920).

que muestra las intensidades y separaciones completamente satisfactorias.

Si se supone que el triplete λλ2795, 2798, 2801 es $1S - 2P_{1,\,2,\,3}$, los valores $2P_1$, $2P_2$ y $2P_3$ pueden ser calculados como sigue:

$$\begin{aligned} 35769.94 &= 1S - 1P_1 \quad 1P_1 = 24167.53 \\ 725.82 &= 1S - 1P_2 \quad 1P_2 = 211.65 \\ 690.07 &= 1S - 1P_2 \quad 1P_3 = 247.40 \end{aligned}$$

Ahora bien: todos los tripletes con separaciones **44.1** y **35.8** deben ser combinaciones de los términos $2P_1$, $2P_2$ y $2P_3$, con términos desconocidos x, y, z...

Calculando estos términos para los tripletes anteriormente señalados, tendremos:

$$\left.\begin{aligned} 15134.62 &= 2P_1 - x \quad x = 9032.91 \\ 178.79 &= 2P_2 - x \qquad\qquad .86 \\ 214.59 &= 2P_3 - x \qquad\qquad .81 \end{aligned}\right\} \text{Valor medio: } x = 9032.86$$

$$\left.\begin{aligned} 13645.25 &= 2P_1 - y \quad y = 10522.28 \\ 689.38 &= 2P_2 - y \qquad\qquad .27 \\ 725.33 &= 2P_3 - y \qquad\qquad .07 \end{aligned}\right\} \text{Valor medio: } y = 10522.21$$

Los términos $1S = 59937.47$ y $x = 9032.86$ pueden ser. según las tablas de Rydberg, dos términos no consecutivos de la misma serie, siendo el término intermedio aproximadamente 18500.

La línea que correspondería a este término sería

$$24200 - 18500 = 5700 \quad (\lambda 17540)$$

Randall y Barker, en sus medidas del infrarrojo, dan una línea intensa (la de mayor longitud de onda en sus tablas) λ17607.5 (corregida a I. A.), o sea ν 5677.9. Se adopta esta línea provisionalmente como representando S(2), y más tarde se darán pruebas que apoyan esta decisión.

Entonces el término $y = 10522.21$ puede ser un término difuso, probablemente 3D.

Estas conclusiones se han resumido en la parte izquierda de la tabla IV.

TABLA IV

Dos sistemas paralelos de series de tripletes estrechos

PRINCIPAL 1S — mP 1S = 59937.47						PRINCIPAL 1S — mP′					Constante C de desplazamiento
λ	Int.	ν	Δν	m	$mP_{1,2,3}$	λ	Int.	ν	Δν	m	$2P'_1 - 2P$
2794.822 2798.273 2801.076	(10) (9) (9)	35769.94 725.82 690.07	44.12 35.75	(2)	24167.53 211.65 247.40	4030.760 33.074 34.489	(10) (9) (9)	24802.23 788.01 779.31	14.22 8.70	(2)	10967.71
NETA 2P — mS $2P_1 = 24167.53$, $2P_2 = 24211.65$, $2P_3 = 24247.40$.						NETA 2P′ — mS $2P'_1 = 35135.24$, $2P'_2 = 35149.46$, $2P'_3 = 35158.17$					
λ	Int.	ν	Δν	m	mS	λ	Int.	ν	Δν		
−2794.822 −2798.273 −2801.076	(10) (9) (9)	−35769.94 − 725.82 − 690.07	44.12 35.75	(1)	59937.47	−4030.760 − 33.074 − 34.489	(10) (9) (9)	−24802.23 − 788.01 − 779.31	14.22 8.70	(1)	10967.71
17607.5		(5644.0) (1) (5678.1) (5714.0)	44.1 35.8	(2)	18533.50	6021.787 16.636 13.489	(8) (8) (7)	16601.78 615.99 624.71	14.21 8.72	(2)	10967.75
6605.546 6586.357 6570.830	(3) (2) (2)	15134.62 178.79 214.59	44.11 35.80	(3)	9032.89	3829.987 27.904 26.628	(2) (1) (1)	26102.37 116.57 125.28	14.20 8.71	(3)	10967.75
DIFUSA 2P — mD $2P_1 = 24167.53$, $2P_2 = 24211.65$, $2P_3 = 24247.40$.						DIFUSA 2P′ — mD $2P'_1 = 35135.24$, $2P'_2 = 35149.46$, $2P'_3 = 35158.17$					
λ	Int.	ν	Δν	m	mD	λ	Int.	ν	Δν	m	
7326.55 7302.92 7283.80	(7) (6) (6)	13645.25 689.38 725.33	44.13 35.95	(3)	10524.27	4061.744 59.399 57.959	(3) (2) (2)	24613.03 627.26 635.99	14.23 8.73	(3)	10967.78

(1) Este triplete se ha calculado a partir del triplete rojo λλ6022,6017,6013 y de la constante de desplazamiento C = **10967.75.** La línea infra-roja intensa dada por Randall y Barker en λ17607.5 I. A. (ν5677.9) concuerda con el valor calculado para la segunda línea ν5678.1; pero, sin embargo, es más probable que la línea ν5677.9 represente el triplete no resuelto en las medidas infra-rojas.

En el espectro del manganeso existen dos tripletes bien conocidos, uno en el rojo, y otro en el comienzo del violeta, que van ahora a ser considerados. Son los siguientes:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν
4030.760	(10R)	24802.23	
			14.22
33.074	(9R)	788.01	
			8.70
34.489	(9R)	779.71	
6021.787	(10)	16601.78	
			14.21
16 636	(9)	615.99	
			8.72
13.484	(9)	624.71	

El primero tiene las mismas características que el triplete $1S—2P_{1,2,3}$. Es negativo, muy intenso en llama, siempre invertido en arco, como puede verse en la lámina 1, figura 2. De este triplete dice King (1) lo siguiente: «El grupo de líneas muy intensas de baja temperatura contiene un triplete muy sensible λλ4031, 4033, 4034. Estas tres líneas son de persistencia extremada, presentándose generalmente como líneas de impureza en muchos espectros de arco. Sus intensidades en el horno parece que dependen mucho de la densidad del vapor, y con una carga ordinaria de manganeso se invierten siempre y anchamente... Las intensidades de este triplete dadas en las tablas significan muy poco con relación a las de las demás líneas del manganeso. A bajas temperaturas, con mucho vapor, se le puede hacer mucho más intenso que a altas con poco vapor.» A 1560° «las líneas de este triplete son intensas y bien invertidas. Evidentemente son emitidas a una temperatura mucho más baja que ésa.»

La diferencia entre los números de ondas de las primeras líneas de este triplete y del situado en λ2795, 2798, 2801 (adoptado como $1S—2P_{1,2,3}$) es

$$35769.94 - 24802 . 23 = \mathbf{10967.71}$$

Esta diferencia es aproximadamente la misma que existe entre S (2) y la primer línea del triplete rojo en λ6022, es decir,

$$16601.78 - 5677.9 = \mathbf{10923.9}.$$

Con objeto de determinar si esto era una simple coincidencia o no, la diferencia **10967.7** fué probada con todos los tripletes que tenían separa-

(1) *Astroph. J.*, *53*, 142 (1921).

ciones **44.1** y **35.8**, y se obtuvieron los sorprendentes resultados que a continuación siguen. La primer línea del triplete en λ6606 dió:

$$15134.62 + \mathbf{10967.7} = 26102.3 \quad \text{o sea} \quad \lambda 3829.99$$

Esta línea no figura en las tablas, pero en los espectrogramas fué medida una línea en λ3829.987 (2), y dos líneas más, tampoco señaladas anteriormente, que forman el siguiente triplete:

λ (Catalán)	Int.	ν	Δν
3829.987	(2)	26102.37	
27.904	(1)	116.57	**14.20**
26.628	(1)	125.28	**8.71**

Es evidente que este triplete presenta las mismas separaciones que el triplete λλ4031, 4033, 4035.

La primera línea del triplete en λ7327 da:

$$13645.25 + \mathbf{10967.7} = 24613.0 \quad \text{o sea} \quad \lambda 4061.74$$

En las tablas existe una línea en λ4061.744, que evidentemente es la calculada, y otras dos que forman con ella el siguiente triplete:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν	Clase de temp. (King)
4061.744	(3)	24613.03		IV
59.399	(2)	627.26	**14.23**	V
57.959	(2)	635.99	**8.73**	V

Estas tres líneas están mezcladas con otras muchas, como puede verse en la lámina 1, figura 2, pero su comportamiento térmico es diferente; las líneas que las rodean son líneas de baja temperatura que pertenecen a las clases I y II, mientras que las de este triplete disminuyen rápidamente de intensidad al bajar la temperatura, y por ello pertenecen a las clases IV y V.

Es interesante señalar que la intensidad de estas tres líneas crece mucho en el espectro de luminiscencia de Carter y King (1), y, en cambio, disminuye la de todas las líneas que las rodean. La conclusión de esos autores, de que las líneas que pertenecen a las series de simpletes son muy favorecidas en sus intensidades en el espectro de luminiscencia, contribuye a afianzar la suposición de que estas series de tripletes del manganeso sean análogas a las de simpletes de los alcalino-térreos.

---

(1) *Astroph. J.*, *49*, 224 (1922).

Las consideraciones que preceden muestran que a cada triplete con separaciones **44.1** y **35.8** le corresponde otro con separaciones **14.2** y **8.7**, de tal modo situado, que la distancia entre las dos primeras líneas de ellos es aproximadamente igual a C = **10967.75**.

Se pensó el que una de estas dos series pudiera ser una serie F, pero pronto se abandonó esta suposición, pues no hay razón alguna para explicar el paralelismo de ellas con las series con separaciones **44.1** y **35.8**. Tampoco es posible suponer que las series **14.2** y **8.7** sean series de combinación, tales como $3P_{1,2,3} - mS$ o $3P_{1,2,3} - mD$, porque entonces $3P_{1,2,3}$ serían mayores que $2P_{1,2,3}$.

Por consiguiente, se debe aceptar que en el espectro del manganeso existen dos sistemas de tripletes estrechos, desplazados uno de otro por una cantidad C = **10967.75**. Es curioso notar que este valor de C es muy aproximadamente igual a $\frac{1}{10}$ de la constante R de Rydberg, cuyo valor es 109677.7 (1).

En la tabla IV se han resumido, al lado derecho, las series con separaciones **14.2** y **8.7**, y colocadas de tal modo que puedan ser comparados sus miembros con los correspondientes de las series P, S y D.

En la figura 2 se han representado las series del manganeso, y para mayor sencillez cada triplete ha sido representado por una línea única.

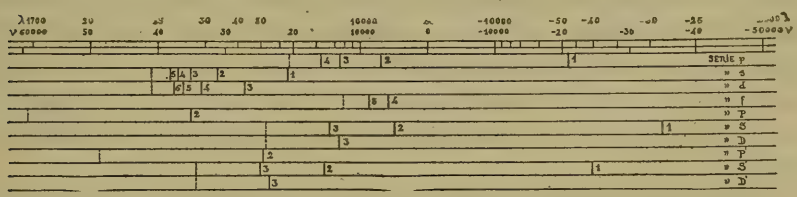


Fig. 2.ª

§ 8.—Los potenciales de resonancia y de ionización del manganeso

Frank y Hertz (2) mostraron hace algunos años que si se hacían pasar electrones que poseían energía cinética, adquirida por una diferencia de potencial de 4.9 voltios, a través de vapor de mercurio calentado, este

(1) Birge, *Phys. Rev. 15*, 605 (1921) recomienda este valor.
(2) *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, vol. *10*, pág. 457, y vol. *11*, pág. 512.

vapor emitía una radiación monocromática cuya longitud de onda era λ2536.7. Este resultado constituía una importantísima e interesante aplicación de la teoría cuantista, porque por medio de su relación

$$Ve = h\nu$$

en la que V representa el potencial; e, la carga del electrón; h, la constante universal de Plank, y ν, la frecuencia de la radiación emitida, la frecuencia calculada para ese potencial, 4,9 voltios, era precisamente la obtenida experimentalmente. En cambio, la hipótesis sustentada por dichos autores, de que el vapor de mercurio había sido ionizado, estaba en completa contradicción con la teoría de Bohr sobre el origen de la radiación del átomo, pues si se admitía la teoría cuantista era imposible que un átomo que poseía una serie de órbitas estacionarias fuera ionizado y emitiera solamente una longitud de onda. Mac Lennan, Henderson, Bergen, Davis y Goucher (3) repitieron esos experimentos con vapores de Hg, Zn, Cd y Mg, y probaron que cuando esos vapores son bombardeados por electrones cuya energía cinética va siendo cada vez mayor por ser cada vez mayor la diferencia del potencial acelerante, llega un momento característico para cada elemento en que el vapor emite una radiación simple cuya frecuencia es la que corresponde al potencial existente en aquel momento calculado por la fórmula $Ve = h\nu$. Si se sigue aumentando la diferencia de potencial acelerante, o sea la energía cinética media de los electrones, la radiación continúa siendo simple hasta que se llega al potencial que da la relación $Ve = h\nu$ para $\nu = 1S$ (1). En este momento aparece todo el espectro de arco, lo cual quiere decir que éste, y no el otro, debía ser el potencial que corresponde a la ionización del vapor.

Estos experimentos han sido repetidos y extendidos por otros autores, y de todos ellos pueden sacarse las conclusiones siguientes: 1.ª Que cuando la energía cinética media de los electrones llega a tener un cierto valor determinado por una cierta diferencia del potencial acelerante, el vapor, *sin ionizarse, emite una radiación simple*, la cual está ligada a dicho potencial, llamado de *resonancia*, por la relación $Ve = h\nu$. 2.ª Que

---

(1) Mac Lennan y Henderson: *Proc. Roy. Soc. A.*, vol. *91*, pág. 485 (19).
Mac Lennan: *Proc. Roy. Soc. A.*, vol. *92*, pág. 307 (19).
Mac Lennan: *Phys. Rev.*, vol. *10*, pág. 84 (1917).
Bergen, Davis y Goucher: *Phys. Rev.*, vol. *10*, pág. 101 (1917).

(2) Esta frecuencia es la del límite de la serie principal de simpletes, cuya fórmula es $\nu = 1S - mP$.

puede haber más de un potencial de resonancia, correspondiendo a cada uno la emisión de una frecuencia ligada a ese potencial por la fórmula cuantista. 3.ª Que cuando la energía cinética media de los electrones es la que corresponde a la diferencia de potencial que da la relación $Ve = h\nu$, en que ν es la frecuencia límite, 1S, de la serie principal, el vapor emite todo el espectro de arco, lo cual indica que el vapor se ha ionizado; a este potencial se le denomina de *ionización*.

Los potenciales de resonancia y de ionización pueden determinarse experimentalmente en algunos casos venciendo grandes dificultades. Pero también pueden ser calculados sin dificultad ninguna si se conocen las series espectrales del elemento en cuestión. En el manganeso podemos calcular los potenciales a partir de los datos de las series que aparecen en la tabla IV como sigue.

La fórmula empleada es

$$V = \frac{c^2 h\nu}{e} 10^{-8}$$

y usando los valores $c = 3 \times 10^{10}$ cms. seg^{-1}; $h = 6{,}55 \times 10^{-27}$ erg seg, y $e = 4{,}77 \times 10^{-10}$ u. e. s., resulta

$$V \text{ volts} = 12{,}36 \times 10^{-5} . \nu \text{ cms}^{-1}$$

El potencial de ionización V_I, empleando para ν el valor

$$1S = 59939.53 \text{ cm.}^{-1}$$

resulta

$$V_I = 7.41 \text{ volts}$$

El potencial de resonancia calculado a partir de las líneas

$$1S - 1p_2 = 18531.65 \quad \text{y} \quad 1S - 1p_3 = 18402.51$$

es 2,29 y 2,27 voltios para cada una de esas líneas, o sea una media de

$$V_{R_1} = 2 \cdot 28 \text{ volts}$$

Con las líneas del triplete en λ4030, o sean

$$1S - (1P_1 + C) = 24802.23; \; 1S - (1P_2 + C) = 24788.01$$
$$\text{y} \quad 1S - (1P_3 + C) = 24779.31$$

resultan los potenciales 3.07, 3.06 y 3.06 voltios, o sea un valor medio

$$V_{R_2} = 3{,}06 \text{ volts}$$

Para el triplete en λ2800, los valores calculados a partir de sus líneas, $1S - 1P_1 = 37769.94$, $1S - 1P_2 = 37725.82$ y $1S - 1P_3 = 37690.07$ son 4.67, 4.66 y 4.66 voltios, o sea la media

$$V_{R3} = 4{,}66 \text{ volts}$$

Para que se vea la estrecha analogía que existe entre los correspondientes potenciales del magnesio y del manganeso, a continuación van comparados (1)

Potenciales de	*Magnesio*	*Manganeso*
Resonancia	2 · 70 volts	2 · 28 volts
	»	3 . 06 »
	4 . 33 »	4 . 66 »
Ionización .	7 . 61 »	7 . 41 »

Esto explica las analogías anteriormente señaladas entre los espectros de esos dos elementos.

§ 9.—Multipletes

Por varios autores se ha señalado la tendencia que existe en el espectro del manganeso de que ciertas líneas, del mismo aspecto, aparezcan cerca las unas de las otras como formando grupos. Algunos de éstos incluyen líneas intensas, y, sin embargo, no caen dentro de las series del tipo ordinario. Con el objeto de estudiar la estructura de estos grupos y sus posibles relaciones, fueron hechas una porción de fotografías de todas las regiones del espectro visible y del ultravioleta y estudiadas detenidamente. En la región azul existen numerosas líneas, pero las nueve más intensas formaban un grupito estrecho, que ampliado convenientemente puede verse en la lámina 1, figura 1. Este grupito presenta el aspecto de un triplete difuso cuyos satélites estuvieran del lado contrario de lo

(1) Los valores de los potenciales de resonancia y de ionización del magnesio han sido tomados de Foote, Meggers y Mohler, *Phil. Mag. 42*, 1002 (1921).

usual. Identificadas esas líneas y calculados sus números de ondas, resultan

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
4455.019	(6)	22440.32	III
55.320	(6)	438.80	III?
55.820	(5)	436.29	III
57.041	(5)	430.14	III
57.553	(6)	427.56	»
58.263	(6)	423.99	II
60.376	(3)	413.37	»
61.089	(6)	409.84	III
62.033	(8R)	405.85	III

Fueron calculadas todas las separaciones entre estas líneas y se encontró que algunas de ellas aparecían más de una vez. Después de algunas tentativas para hacer un esquema representativo del grupo, se llegó al siguiente, adoptando el mismo plan que para representar *d* [3] en la página .

				(5)		(6)		(6)
				22436.29	**2.51**	22438.80	**1.42**	22440.32
				8.73		**8.66**		
		(6)		(6)		(5)		
		22423.99	**3.57**	22427.56	**2.58**	22430.14		
		14.15		**14.19**				
(8R)		(6)		(3)				
22405.05	**4.80**	22409.84	**3.53**	22413.73				

Así tenemos las separaciones **14.2** y **8.7**, que son las de las series S_c y D_c.

Como más adelante se verá, esta forma de regularidad se presenta muchas veces en el espectro del manganeso, y también en los de otros elementos. Por ello, de aquí en adelante grupos de líneas de estructura análoga al precedente serán llamados *multipletes*.

Puesto que nos hallábamos en presencia de líneas con separaciones **14.2** y **8.7**, se pensó en ver si existía otro grupo paralelo a éste con las separaciones **44.1** y **35.8**. La separación C = **10967.75** fué entonces probada con el siguiente resultado:

$$22405.05 - \mathbf{10967.75} = 11437.30 \quad \text{o sea} \quad \lambda 8740.92$$

En las listas de Meggers y Kiess hay una línea en λ8740.91 (3), o sea

ν11437.32, que sin duda ninguna es la calculada. Cerca de ésta existen otras líneas entre las que se destacan las siguientes:

λ (M. y K.)	Int.	ν
8670.85	(2)	11529.71
72.08	(2)	528.09
74.01	(2)	525 53
99.13	(2)	492.24
8701.04	(2)	489.72
03.73	(3)	486.17
34.64	(1)	445.53
37.29	(2)	442.05
40.91	(3)	437.32

que pueden arreglarse formando el siguiente multiplete:

				(2)		(2)		(2)
				11525.53	**2.56**	11528.09	**1.62**	11529.71
				35.81		**35.85**		
		(3)		(2)		(2)		
		11486.17	**3.55**	11489.71	**2.52**	1149224		
		44.12		**44.19**				
(3)		(2)		(1)				
11437.32	**4.73**	11442.05	**3.48**	11445.53				

Este multiplete muestra así las separaciones **44.1** y **35.8**, idénticas con las de las series S y D; está desplazado del multiplete anterior, que tiene las separaciones **14.1** y **8.7**, por una distancia C = **10967.73**. Las otras separaciones más pequeñas son comunes a ambos multipletes, como se ve en el siguiente cuadro:

	Separaciones			
Multiplete azul.....	**4.80**	**3.57**	**2.51**	**1.42**
		3.53	**2.58**	
Multiplete infrarrojo	**4.73**	**3.55**	**2.56**	**1.62**
		3.48	**2.52**	

La distribución de las intensidades de las líneas es la misma en ambos multipletes y muy parecida a la de *d* (3).

En la página 284 se dejaron a un lado, al trazar las series, un triplete λλ5481, 5471, 5457, con separaciones **44.1**, **35.8**, y un par de líneas λλ5517, 5506, con separaciones **35.8**. La proximidad del par al triplete hizo pensar en la posibilidad de que los dos fueran partes de un multi-

plete, y, con objeto de determinarlo, se escribieron el uno junto al otro, y se obtuvo la separación **116.96** entre ellos:

(6)		(7)
18238.48	**116.96**	18121.52
35.88		**35.86**
(8)		(6)
18274.33	**111.95**	18157.38
44.11		
(1)		
18318.44		

Se notó que la línea más débil era la ν18318.44, justamente como debiera serlo si el grupo había de ser análogo a los anteriores. Entonces, si la separación **116.96** corresponde con la separación **2.54**, se debe esperar un par con separación **44.1** a una distancia x del triplete, que podrá ser calculada como sigue:

$$2.54 : 3.53 = 116.96 : x \qquad x = 165$$

Un par apropiado existe que es el siguiente:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν
5420.368	(6)	18443.82	**44.12**
07.432	(6)	487.94	

La distancia del par al triplete es:

$$18487.94 - 18318.44 = 169.50$$

Este valor **169.50** es, aproximadamente, el calculado $x = 165$, y la separación **44.12** es la esperada **44.1**.

Si este multiplete ha de ser análogo a los anteriores, deben encontrarse dos líneas más, cuyas distancias se podrán calcular aproximadamente como sigue:

$$2.54 : 1.5 = 116.96 : y \qquad y = 69$$
$$4.76 : 3.53 = 169.50 : z \qquad z = 229$$

Dos líneas fuertes se encuentran que satisfacen esos valores, y son:

λ (Fuchs)	Int.	ν
5537.749	(8)	18052.88
5341.070	(10)	18717.64

Las distancias a las líneas correspondientes del multiplete son:

18121.52 — 18052.88 = **68.64**
18717.64 — 18487.94 = **229.70**

que concuerdan muy bien con los valores calculados **69** y **229**.

El multiplete entero se compone, pues, de las siguientes líneas:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
5341.070	(10)	18717.64	IIIA
5407.432	(6)	487.94	IIIA
20.368	(6)	443.82	IIIA
57.468	(3)	318.44	IIA
70.640	(8)	274.33	IIA
81.395	(6)	238.48	IIA
5505.877	(4)	157.38	III
16.773	(7)	121.52	IIIA
37.749	(8)	052.88	III

y su esquema es:

				(6)		(7)		(8)
				18238.48	**116.96**	18121.52	**68.64**	18052.88
				35.85		**35.86**		
		(6)		(8)		(4)		
		18443.82	**169.49**	18274.33	**116 95**	18157.38		
		44.12		**44.11**				
(10)		(6)		(3)				
18717.64	**229.70**	18487.94	**169.50**	18318.44				

Nótese que la intensidad de las líneas está distribuída de un modo análogo al de los otros multipletes.

En esta región del espectro existen otras muchas líneas intensas, y fué necesario ver si ésas pertenecían o no al multiplete. Cuando se habló de las líneas 1S—$2p_{2,3}$ en la página 280, se describió de un modo provisional la lámina 2, figura 1, y se explicó que (*a*), (*b*) y (*c*) representan tres temperaturas diferentes y sucesivas de tal modo, que (*a*) corresponde a la mayor temperatura, (*b*) a un estado intermedio y (*c*) a la temperatura más baja. En (*a*) existen muchas líneas fuertes, en (*b*) algunas de estas líneas han desaparecido y en (*c*) restan únicamente dos líneas: 1S—$2p_{2,3}$. Las líneas que quedan en (*b*) son, además de las dos 1S—$2p_{2,3}$, únicamente las nueve que forman el multiplete (1); el resto de las líneas

(1) La más débil de todas ellas, λ 5457, no es visible en la reproducción.

de arco, a pesar de ser intensas, ha desaparecido por completo. En resumen: a la temperatura más baja aparecen únicamente dos líneas: 1S—$2p_{2,3}$; a temperatura intermedia, la intensidad de esas dos líneas comienza a decrecer relativamente mientras que aparecen las nueve líneas que forman el multiplete, y a la temperatura más alta, las líneas del multiplete son intensas, pero existen otras muchas líneas intensas y además las 1S—$2p_{2,3}$ han perdido bastante de su intensidad. Después de obtenidos estos resultados, llegó a nuestras manos el trabajo de King, ya citado anteriormente, y fueron comparados unos resultados con otros. La temperatura más baja dada por King debe corresponder, aproximadamente, a la aquí dada por media, ya que en ambas aparecen solamente las nueve líneas del multiplete con intensidades variables de 1 a 4, y las dos líneas λ5395 y λ5433 (1S—$2p_{2,3}$) con intensidades (35) y (40) respectivamente. Las líneas de arco bastante intensas λλ5378, 5400 y 5414, que no pertenecen al multiplete, se desarrollan únicamente en el espectro de mayor temperatura.

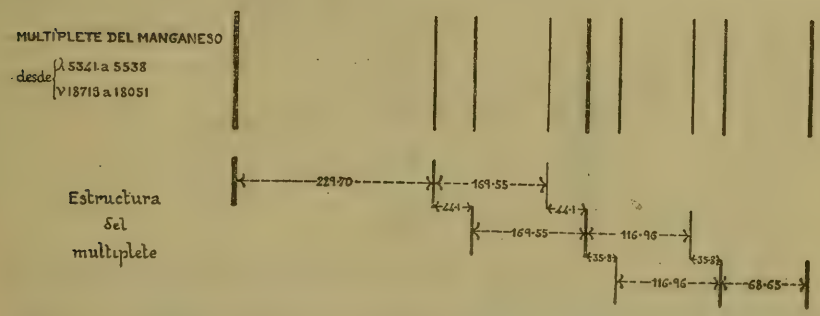


Fig. 3.ª

En la figura 3.ª se da un esquema de este multiplete, con el objeto de dejar bien sentada su constitución.

La separación C = **10967.75** fué aplicada a la primera línea del multiplete así:

$$-18717.64 + \mathbf{10967.75} = -7749.89 \quad \text{o sea} \quad \lambda 12899.9$$

El número de ondas 18717.64 se ha escrito con signo negativo, porque el triplete con separaciones **44.1** y **35.8** de este multiplete es negativo, pues la línea más fuerte, λ5341, está del lado del violeta del multiplete.

En las tablas del infrarrojo se encuentra una línea λ 12899.7 (ν7750.0).

Cerca de ésta existe otra λ13294.1 (ν7720.1), y la separación entre ambas es:

$$7750.0 - 7520.1 = \mathbf{229.9}$$

que es sensiblemente la **229.7** del otro multiplete. Usando otras líneas dadas por Randall y Barker, se puede trazar un multiplete análogo al anterior. Las líneas observadas son:

λ (R. y B.)	Int.	(I. A.)	ν
12900.3	(80)	12899.7	7750.0
13294.7	(50)	13294.1	7520.1
318.5	(30)	317.9	7506.7
626.3	(200)	625.7	7337.1
864.4	(100)	863.8	7511.1
997.6	(120)	997.0	7142.5

y el esquema es:

							(100)		(120)
					(7328.3)	**117.2**	7211.1	**68.6**	7142.5
					8.8		**8.8**		
		(30)			(200)				
		7506.7	**169.6**		7337.1	**117.2**	(7219.9)		
		13.4			**14.1**				
(80)		(50)							
7750.0	**229.9**	7520.1	**168.9**		(7351.2)				

Las líneas entre paréntesis son líneas calculadas; a pesar de ello, el multiplete puede considerarse bien establecido por las siguientes razones: 1.ª, la línea 7750.0 dista **10967.7** de la primera línea λ5341 del multiplete con separaciones **44.1** y **35.8**; 2.ª, con las líneas que se hallan en las tablas se pueden formar las diferencias **229.9**, **169.6**, **68.6** y **13.4**, que son próximas a los valores expresados; 3.ª, la distancia entre la primera línea y la última es 7750.0 — 7142.5 = **607.5**; y calculando esta misma distancia con las separaciones obtenidas de grupos mejor medidos, sería **229.7** + **169.5** + **14.1** + **8.7** + **116.9** + **68.6** = **607.5**; valores que son completamente iguales; y 4.ª, las líneas que faltan para completar el grupo son precisamente las que deben esperarse más débiles por analogía con los otros multipletes. Debe advertirse, además, que este multiplete es negativo como fué calculado, pues tiene su línea primera ν7750.0 del lado de las longitudes de onda cortas.

Paulson ha encontrado tres veces la separación **229.7**. En uno de los casos esa separación era la que había entre las líneas λ5341 y λ5407, que ya ha sido considerada. En otro de los casos la diferencia **229.7** se forma entre λ3578 y λ3607. Al lado de estas líneas existen otras muchas; pero, por su gran intensidad, sobresalen entre ellas nueve, incluídas las dos citadas. Estas nueve son las siguientes:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
3577.880	(6R)	79941.57	II
86.540	(5)	874.10	III
95.112	(3)	807.64	III
3607.530 (1)	(6)	711.92	II
08.484	(6)	704.60	II
10.296	(6)	690.69	III
13.399	(4)	620.53	III
23.790	(4)	587.58	III
29.739	(3)	542.37	III

y forman un multiplete cuyo esquema es:

				(3)		(4)		(4)
				27807.64	**116.95**	27690.69	**68.67**	27622.02
				103.04		**103.11**		
		(4)		(6)		(4)		
		27874.10	**169.50**	27704.60	**117.02**	27587.58		
		162.18		**162.23**				
(6R)		(6)		(3)				
27941.57	**229.65**	27711.92	**169.55**	27542.37				

Las intensidades están distribuídas de modo análogo a las de los otros multipletes. Debe notarse también que la primera línea del grupo suele presentarse invertida. Todas las líneas de este multiplete pertenecen a las clases II y III de temperatura. Éste puede verse en la lámina 2, figura 2.

La separación **229.7**, restante de las señaladas por Paulson, formada entre las líneas λ4018 y λ4056, va a ser considerada ahora. En esta región del espectro existen, además de esas dos líneas, otras muchas intensas y una infinidad de líneas débiles. Con nueve se puede formar un multiplete que presenta las separaciones **229.7, 169.5, 116.9, 68.6;**

(1) Valor de λ dado por Kilby.

pero no satisface esta disposición, porque presenta las intensidades en orden completamente distinto del acostumbrado. Como estas líneas eran líneas muy sensibles a baja temperatura, se hicieron, lo mismo que para la identificación del multiplete verde, una porción de fotografías comparativas de las diferentes partes de la llama, y con ellas se logró identificar las líneas que formaban el multiplete, que son las que a continuación siguen:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
4018.108	(8)	24880.32	I
35.730	(5)	771.69	I
41.366	(10R)	737.15	I
48.760	(4)	691.97	I
55.553	(8)	650.62	I
58.936	(2)	630.02	I
63.533	(4)	602.18	I
68.029	(2)	575.01	»
70.280	(2)	561.43	II
79.245	(6)	507.44	I
79.428	(6)	506.34	I
82.947	(6)	485.22	I
83.639	(6)	481.07	I

Las longitudes de onda son de Fuch, excepto λ4068.029, que ha sido ahora remedida, porque los valores que daban los diferentes observadores diferían mucho unos de otros.

El esquema del multiplete es:

								(2)		(2)	
								24630.06	**68.63**	24561.43	
								55.05		**55.09**	
					(4)			(2)		(6)	
					24691.97	**116.96**		24575.01	**68.67**	24506.34	
					89.79			**89.79**			
		(5)			(4)			(6)			
		24771.69	**169.51**		24602.18	**116.96**		24485.22			
		121.07			**121.13**						
(8)		(8)			(6)						
24880.32	**229.70**	24650.62	**169.57**		24481.05						
143.17		**143.18**									
(10R)		(6)									
24737.15	**229.71**	24507.44									

Este multiplete puede verse en la lámina 1, figura 2; (*a*) es el espectro del arco ordinario y (*b*) el del arco-llama.

Sus líneas, salvo dos, han sido clasificadas por King como líneas de clase I. Una de las dos excepciones es la línea más débil del multiplete, clasificada como clase II, y la otra λ4068, también muy débil, que no se menciona en las tablas de King. Mezcladas con las líneas de este multiplete se encuentran dos tripletes λλ 4035, 4033, 4030 y λλ 4062, 4059, 4058, previamente discutidos, y otras muchas líneas que, aunque fuertes en arco, desaparecen en el espectro del horno eléctrico. En la figura 4.ª se ha trazado un esquema representativo de la estructura de este multiplete.

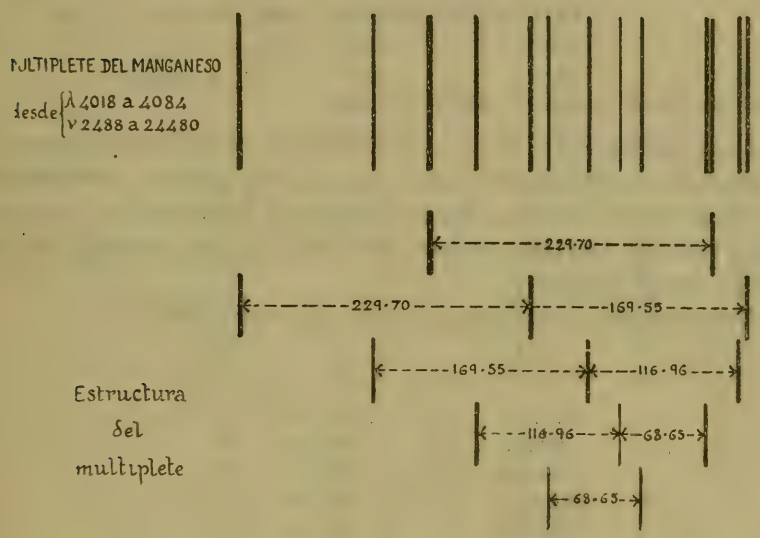


Fig. 4.ª

Como las regularidades señaladas por Paulson se habían agotado ya, se comenzó a investigar si con las líneas más intensas se encontraban nuevos multipletes; para ello se estudiaron detenidamente, como para los anteriores multipletes, las placas comparativas de los espectros del arco y del de arco-llama, y así se consiguió identificar los siguientes multipletes.

Uno está formado por las nueve líneas que van a continuación:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
3044.573	(6)	32835.76	III
54.386	(5)	730.31	III
62.132	(4)	647.52	III
66.035	(3)	605.97	III
70.250	(5)	560.77	III
73.144	(4)	530.54	III
79.638	(5)	461.95	IV
81.347	(4)	443.94	IV
82.062 (1)	(2)	436.42	»

El esquema es:

			(4)		(4)		(5)	
			32647.52	**116.98**	32530.54	**68.59**	32461.95	
			86.75		**86.60**			
	(5)		(5)		(4)			
	32730.31	**169.54**	32560.77	**116.83**	32443.94			
	124.34		*124.35*					
(6)	(3)		(2)					
32835.76	**229.79**	32605.97	**169.55**	32436.42				

La intensidad de las líneas está distribuída normalmente; nótese que la línea nueva λ3082 aparece muy clara, y que la primera λ3045, aunque mezclada con otras muchas, puede distinguirse fácilmente por su intensidad y carácter. Las líneas de este multiplete, aunque de bordes bien definidos, son muy anchas.

Otro multiplete está formado por las siguientes líneas:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
3776.537	(1)	26471.79	»
90.215	(3)	376.19	III
99.256	(2)	313.49	III
3806.866	(10R)	260.93	I
09.599	(6)	242.07	II
16.746	(2)	192.93	III
23.515	(9R)	146.56	II
23.896	(6)	143.94	II
29.674	(2)	104.50	III
33.864	(5)	075.92	II
34.363	(8R)	072.58	II
38.329 (2)	(2)	045.64	»
39.777	(4)	035.82	II
41.081	(5)	026.97	II
43.985	(4)	007.31	II

(1) Esta línea es nueva, pues no figuraba en ninguna tabla.
(2) λ de Kilby.

El esquema es:

										(2) 26045.64
										9.82
								(2) 26104.50	**68.68**	(4) 16035.82
								28.58		**28.51**
						(2) 26192.92	**117.00**	(6) 26075.92	**68.61**	(4) 26007.31
						48.98		**48.95**		
				(2) 26313.49	**169.55**	(5) 26143.94	**116.97**	(5) 26026.97		
				71.42		**71.36**				
(1) 26171.79	**229.72**	(6) 26242.07	**169.49**	(9R) 26072.58						
95.52		**95.51**								
(3) 26376.27	**229.71**	(9R) 26146.56								
115.34										
(10R) 26260.93										

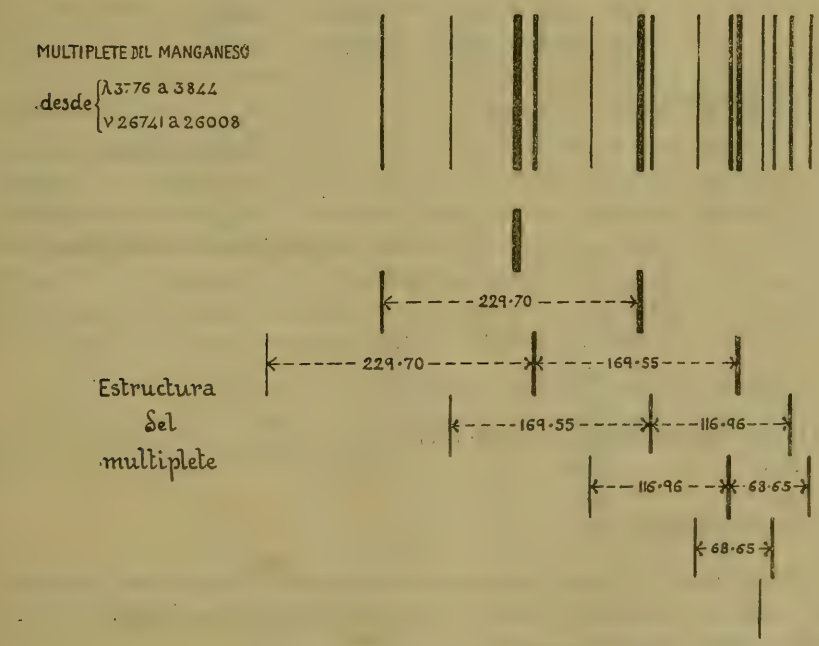


Fig. 5.ª

La mayor parte de las líneas de este multiplete se hallan presentes en el espectro del horno eléctrico a baja temperatura; las únicas excepciones son λ3777 y λ3838, que no aparecen, probablemente, debido a su pequeña intensidad. La figura 5.ª es un esquema de la estructura de este multiplete.

En las proximidades de λ3200 existen muchas líneas del mismo carácter, que han sido clasificadas por King como líneas de temperatura media o baja. Con las trece que siguen puede formarse un multiplete:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
3206.915	(3)	31173.64	IV
12.897	(6)	115.60	III
26.043	(2)	30988.81	IV
30.725	(3)	943.90	III
36.787	(6)	855.94	II
40.624	(3)	849.38	IV
43.784	(4)	819.32	III
48.521	(4)	774.38	III
51.139	(3)	749.60	IV
52.954	(4)	732.45	III
56.141	(4)	702.36	III
58.417	(4)	680.92	III
60.237	(4)	663.80	III

El esquema es:

						(3)		(4)
						30749.60	**68.68**	30680.92
						17.15		**17.12**
				(3)		(4)		(4)
				30849.38	**116.93**	30732.45	**68.65**	30663.80
				30.06		*30.09*		
		(2)		(4)		(4)		
		30988.81	**169.49**	30819.32	**116.96**	30702.36		
		44.91		**44.94**				
(3)		(3)		(4)				
31173.64	**229.74**	30943.90	**169.52**	30774.38				
58.04		**57.96**						
(6)		(6)						
31115.60	**229.66**	30885.94						

Mezcladas con estas líneas existen otras muchas de carácter semejante, también relacionadas entre sí por las separaciones **229.7, 169.5, 116.9** y **68.6**. Estas líneas son:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Clase (King)
3240.408	(3)	30851.44	III
54.040	(2)	722.19	IV
64.713	(6)	621.76	III
78.553	(3)	492.49	IV
96.029	(2)	330.83	IV
96.844	(3)	322.97	IV
3308.791	(3)	213.83	»
16.324	(3)	145.32	IV
43.728	(2)	29898.18	IV
51.427	(1)	829.50	»

Sus relaciones numéricas son:

(3) 30851.44	**229.68**	(6) 30621.71						
(2) 30722.19	**229.70**	(3) 30492.49	**169.52**	(3) 30322.97				
				(2) 30330.83	**117.06**	(3) 30213.83	**68.51**	(2) 30145.32
						(2) 29898.18	**68.68**	(1) 29829.50

Estas líneas no han podido arreglarse en forma de multiplete, ni tampoco ser relacionadas con el multiplete con quien están mezcladas.

La discusión de la constitución de estos multipletes y su probable relación con las series se deja para cuando se tenga más material acumulado en otros elementos; hoy por hoy, lo que más interesa es dejar bien sentada la constitución de esos multipletes desde un punto de vista completamente experimental. Únicamente para facilitar cualquier investigación posterior resumimos en las tablas V y VI todos los datos que se refieren a los multipletes y a los términos que deben originarlos y que han sido calculados partiendo de los multipletes III y IV y de los términos 2P y 2P′ de las series.

En la figura 7.ª se resumen gráficamente los tres tipos de multipletes encontrados, y en la 6.ª se da un esquema de niveles del átomo del manganeso siguiendo el método de Birge.

TABLA V

Multipletes del manganeso neutro

Multiplete	ν límites	N.º de líneas	Separaciones de tripletes		Separaciones que aparecen varias veces		Otras separaciones	Observaciones
			14.2 8.7	44.1 35.8	4.8, 3.5 2.5, 1.4	229.7, 169.5 116.9, 68.6		
I	22440 – 22405	9	×		×			Intervalo =
II	11437 — 11490	9		×	×			=10967.7(1)
III	18718 — 18053	9		×		×		Intervalo =
IV	7750 — 7142	9?	×			×		=10967.7(1)
V	27942 — 27542	9				×	162, 103	
VI	24880 – 24481	13				×	143, 121 89, 53	
VII	32836 — 32436	9				×	124, 86	
VIII	26472 — 26007	15				×	115, 95, 71 48, 28, 10	
IX	31174 — 30664	13				×	58, 44, 30 17	

TABLA VI

Términos del manganeso neutro

Designación de los términos	Valor de los términos	Separaciones Δν	Número de veces que aparece combinado	Términos con quien aparece combinado
1S	59937.47		3	$2p_{2,3}$; $2P_{1,2,3}$; $2P'_{1,2,3}$.
A_1	42885.17			
		229.70		
A_2	655.47			
		169.50		
A_3	485.97		7	2P; 2P'; E; G; H; L; M.
		116.95		
A_4	369.02			
		68.64		
A_5	300.38			
$2p_3$	41534.98			
		129.18		
$2p_2$	405.80		10	1S; *ms; md;* 3*p*.
		173.71		
$2p_1$	232.09			
$2P'_3$	35158.17			
		8.71		
$2P'_2$	149.46		5	A, *m*S; *m*D.
		14.22		
$2P'_1$	135.24			
$2P_3$	24247.40			
		35.75		
$2P_2$	211.65		5	A, *m*S; *m*D.
		44.12		
$2P_1$	167.53			

(1) Éste es idéntico a la constante de desplazamiento C de los dos sistemas de tripletes estrechos.

Designación de los términos	Valor de los términos	Separaciones $\Delta\nu$	Número de veces que aparece combinado	Términos con quien aparece combinado
$2s$	20506.13		4	$mp_{1,2,3}$.
2S	18533.50		2	$2P_{1,2,3}$; $2P'_{1,2,3}$.
E_1	18148.02			
		143.18		
E_2	004.84			
		121.10		
E_3	17883.74		1	A.
		89.79		
E_4	793.95			
		55.07		
E_5	738.88			
G_1	16624.24			
		115.34		
G_2	508.90			
		95.51		
G_3	413.39			
		71.39		
G_4	342.00		1	A.
		48.97		
G_5	293.03			
		28.55		
G_6	264.48			
		9.82		
G_7	254.66			
H_1	14943.60			
		162.20		
H_2	781.40		1	A.
		103.07		
H_3	678.33			
$3p$	13956.1		2	$2s$; $2p_{1,2}$.
$3d_5$	13231.38			
		1.00		
$3d_4$	230.38			
		1.26		
$3d_3$	229.12		1	$2p_{1,2,3}$.
		1.86		
$3d_2$	227.27			
		2.34		
$3d_1$	224.93			
K_1	12730.19			
		4.80		
K_2	725.39			
		3.55		
K_3	721.84		2	$2P_{1,2,3}$; $2P'_{1,2,3}$.
		2.54		
K_4	719.30			
		1.52		
K_5	717.78			
L_1	11769.57			
		58.00		
L_2	711.57			
		44.92		
L_3	666.65		1	A.
		30.07		
L_4	636.58			
		17.14		
L_5	619.44			
3D	10522.21		2	$2P_{1,2,3}$; $2P'_{1,2,3}$.
M_1	10049.41			
		124.34		
M_2	9925.07		1	A.
		86.72		
M_3	9838.35			
$3s$	9779.89		1	$2p_{1,2,3}$.
3S	9032.89		2	$2P_{1,2,3}$; $2P'_{1,2,3}$.
$4p_3$	7448.47			
		7.38		
$4p_2$	7441.09		1	$2s$.
		9.52		
$4p_1$	7431.57			
$4d$	7234.7		1	$2p_{1,2,3}$.
$4f$	6962.9		1	$3d$.
$4s$	5757.4		1	$2p_{1,2,3}$.
$5p$	4675.35		1	$2s$.
$5d$	4561.8		1	$2p_{1,2,3}$.
$5f$	4438.3		1	$3d$.
$5s$	4793.0		1	$2p_{1,2,3}$.
$6d$	3145.3		1	$2p_{1,2,3}$.
$6s$	2719.4		1	$2p_{1,2,3}$.

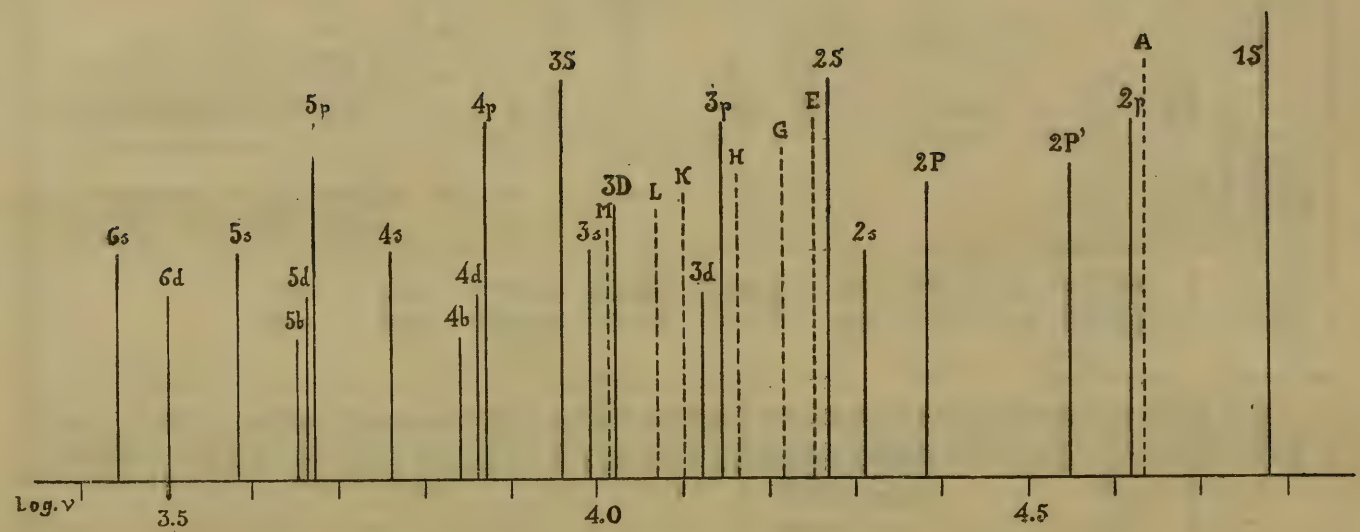

6s
6d
5s
5p
5d
5b
4s
4p
4d
4b
3S
3s
3D
M
L
K
3p
3d
H
G
E
2S
2s
2P
2P'
2p
A
1S
Log. ν
3.5
4.0
4.5

Fig. 6.ª

Fig. 7.ª

§ 10.—El espectro del átomo ionizado del manganeso

Las líneas «enhanced» del manganeso han sido investigadas por Lockyer (1) y por Baxandall (2) en relación con los espectros de las diferentes clases de astros. Además de las líneas «enhanced» dadas en esas memorias, hay otras muchas que sin duda ninguna pueden considerarse también de esa misma clase, pues aunque se presentan en el espectro de arco con intensidad bastante regular, ésta crece considerablemente en el espectro de chispa.

Con objeto de distinguir qué líneas pertenecían a esta clase, se fotografiaron los espectros de arco y el de chispa, el uno al lado del otro, y fueron estudiados comparativamente. El número de líneas «enhanced» que así aparecieron es muy grande, y no es posible por ahora dar un estudio detallado de ello; sin embargo, los resultados preliminares obtenidos son, al parecer, bastante interesantes, en relación con el problema general de la distribución de líneas en los diferente elementos, y van a ser especificados en lo que sigue.

En el espectro del átomo ionizado del manganeso (Mn^{+}) hay tres líneas muy intensas, λλ2949, 2939 y 2933, que forman un triplete aparente. Se presentan en el arco con bastante intensidad, pero cuando se pasa a la chispa, su intensidad crece extraordinariamente, como puede verse en la lámina 1, fig. 4.ª En ella puede notarse que el triplete difuso de arco λλ2941, 2926, 2914 [*d*(3)], aparece muy débil en la chispa, mientras que, por el contrario, el triplete «enhanced» λλ2949, 2939, 2933 es mucho más fuerte en la chispa que en el arco. En el espectro de horno eléctrico de King, las líneas del triplete de arco son débiles a temperatu-

(1) Solar Physics Commitee. *Tables of wave-lengths of enhanced lines* (1896).

(2) *Monthly Notices of R. A. S.*, vol. 74, pág. 250 (1914).

ras medias, mientras que las líneas del triplete de chispa aparecen solamente a las más altas temperaturas, y aun así, como líneas debilísimas.

Las longitudes de onda y los números de ondas, según medidas en *arco*, son:

λ (Fuchs)	Int.	ν	Δν	Clase (King)
2949.207	(10)	33897.54		IV
39.315	(9)	34011.62	114.08	V
33.066	(8)	084.07	72.55	V

En la región ultravioleta existen otros dos tripletes intensos. Uno de ellos está formado por tres líneas que aparecen fuertemente invertidas en chispa y que en arco se presentan como líneas bastante intensas. La separación mayor y la línea más intensa se encuentran del lado de las longitudes de onda más cortas, por lo que el triplete es negativo. Sus longitudes de onda y números de ondas, según medidas en el arco, son:

λ (Fuchs)	Int.	ν	
2576.116	(10R)	38806.52	
2593.734	(9R)	542.94	263.58
2605.695	(9R)	366.03	176.91

El otro triplete es del tipo difuso y presenta las mismas características que los tripletes difusos de arco; es decir, que en lugar de estar formado por seis líneas, como lo están los tripletes de los alcalino-terreos, está integrado por nueve líneas. Las longitudes y números de ondas de éstas, según medidas de Exner y Haschek, corregidas a I. A., son:

λ (E. y H.)	Int.	ν
2427.43	(3)	41183.3
27.77	(4)	177.5
27.97	(4?)	174.1
37.45	(5)	015.7
37.92	(3)	006.1
38.22	(3)	001.1
52.53	(10)	40761.9
53.17	(2)	751.3
53.65	(1)	743.0

El esquema de este triplete es:

				(3)		(4)		(4?)
				41183.3	**3.8**	41177.5	**3.4**	41174.1
				177.2		**176.4**		
		(5)		(3)		(3)		
		41015.7	**9.6**	41006.1	**5.0**	41001.1		
		264.4		**263.1**				
(10)		(2)		(1)				
40761.9	**10.6**	40751.3	**8.3**	40743.0				

Las separaciones mayores, dentro de los límites de error, son iguales a las del triplete negativo λλ2576, 2594, 2606.

En la región λ3480 existe un grupo de líneas «enhanced», que aparecen en arco con intensidad media y que cuando se pasa a chispa, como puede verse en la lámina 2, fig. 2, sus intensidades crecen muchísimo. Es digno de notar en esta fotografía el comportamiento de tres grupos característicos. En el centro está el triplete difuso *d*(2), muy intenso en arco y débil en chispa; a la derecha hay un multiplete de arco, formado por nueve líneas, que casi desaparecen en la chispa, y a la izquierda aparece el multiplete «enhanced» con sus líneas de intensidad media en arco y de fuerte intensidad en chispa.

Las líneas «enhanced» que forman este multiplete, según medidas hechas en *arco*, son:

λ (Fuchs)	Int	ν	Clase (King)
3497.540	(6)	28583.37	V
96.815	(4)	589.30	V
95.840	(8)	597.26	V
88.618	(8)	655.89	V
82.918	(7)	703.37	V
74.139	(6)	775.90	V
74.050	(7)	776.65	V
60.332	(8)	890.71	V
41.999	(9)	29045.93	V

Estas líneas no aparecen en el horno eléctrico, por lo que han sido clasificados por King como líneas de clase V.

Este multiplete puede ser representado esquemáticamente como sigue:

				(6)		(8)		(8)
				28775.90	**120.01**	28655.89	**58.63**	28597.26
				72.53		*72.52*		
		(8)		(7)		(6)		
		28890.71	**187.34**	28703.37	**120.00**	28583.37		
		114.06		**114.07**				
(9)		(7)		(4)				
29045.93	**269.28**	28776.65	**187.35**	28589.30				

Su estructura es exactamente igual a la de los multipletes de arco que están integrados por nueve líneas, y las intensidades están distribuídas de un modo análogo. Nótese además que las separaciones **114.06** y **72.53** son precisamente las del triplete de chispa λλ2949, 2939, 2933.

Es de interés el comparar las separaciones mayores de este multiplete con las de los de arco; así tenemos:

Separaciones en el Mn	**229.70**	**169.55**	**116.96**	**68.76**
» » » Mn^+	**269.28**	**187.34**	**120.00**	**58.63**

Estas regularidades del espectro del átomo ionizado pueden interpretarse del siguiente modo: El triplete muy intenso λλ2576, 2594, 2606, negativo y con sus líneas invertidas, debe ser el primer miembro de la serie principal $1s + — mp +$. La persistencia de este triplete ha sido investigada por varios autores. Gramont (1) da este triplete como el más persistente en el ultravioleta, habiendo hecho las observaciones en chispa. Pollok (2), Morrow (3) y Hartley y Moss (4) también las dan como líneas «últimas» en la chispa, y el triplete que sigue en sensibilidad a ese es λλ2453, 2438, 2428. Este, indudablemente, debe ser un triplete difuso, probablemente $2p + — 3d +$. Las observaciones que actualmente existen de la región ultravioleta del espectro del manganeso son, desgraciadamente, insuficientes para el trazado de las series.

El triplete «enhanced» λλ2949, 2939, 2933 es, por su intensidad, com-

---

(1) C. R., *149*, 276 (1912)
(2) *Proc. Roy. Dublin Soc.*, *13*, 202 (1912).
(3) *Proc. Roy. Dublin Soc.*, *13*, 269 (1912).
(4) *Proc. Roy. Soc.*, *87*, 38 (1912).

parable a los de las series S y D de arco, de tal modo, que puede que sea un miembro de las series «enhanced» S + o D +, equivalentes a los simpletes de los alcalino-térreos.

El multiplete de chispa en λ3497, que tiene las separaciones del triplete precedente, parece análogo al multiplete de arco que se halla hacia λ5341 y que contiene las separaciones de las series S y D.

En resumen: se puede deducir que el espectro de chispa, o sea, probablemente, el del átomo ionizado, está integrado por sistemas complejos de tripletes edificados de igual modo que los del espectro de arco.

§ 11.—El espectro del manganeso y el Sistema Natural de los elementos

Hace ya bastantes años que se reconoció que existe una relación entre la estructura del espectro de un elemento y su colocación en la tabla periódica. Rydberg (1) señaló que los elementos de valencia par mostraban series de tripletes, y que los de valencia impar, por el contrario, presentaban series de dobletes. Dentro de esta regla entran todas las series conocidas, salvo las del manganeso y las de dobletes de los alcalino-térreos. El estudio detenido de estas series de dobletes de los alcalino-térreos ha demostrado que pertenecen al espectro del átomo ionizado, no al espectro del átomo neutro, al que pertenecen las de tripletes, y, por consiguiente, dejan de constituir una excepción a aquella regla. El que las series de un elemento se hallen constituídas por tripletes o dobletes, parece que es debido a que el número de electrones más exteriores que contenga sea par o impar, respectivamente. Así los alcalino-térreos dan tripletes en el espectro del átomo neutro, porque tienen exteriormente *dos* electrones, y cuando uno de estos dos electrones es expulsado, dando origen al átomo ionizado, el espectro está constituído por *dobletes*, porque sólo hay *un* electrón exterior. Estas series de dobletes de los alcalino-térreos se parecerán a las del átomo neutro de los alcalinos, que también poseen un solo electrón en su piso más externo. Sommerfeld (2) y Fuess (3) han sugerido, en efecto, ciertas relaciones

(1) Ver Kayser, *Handbuch der Spektroscopie*. Vol. II, pág. 589.
(2) Loc. cit., pág. 299.
(3) *Ann. d. Phys.*, *63*, 1 (1920).

numéricas entre los espectros de los átomos neutros de los alcalinos y los de los átomos ionizados de los alcalino-térreos.

De todo lo que precede debe concluirse que el espectro del manganeso debiera presentar series de dobletes en su átomo neutro, y series de tripletes en su átomo ionizado, puesto que por el lugar que ocupa en el sistema natural ($Z = 25$, columna VII) debe tener *siete* electrones en su piso más externo, y en el del átomo neutro debe presentar series de tripletes, puesto que el número de electrones exteriores debe ser *seis*. Ahora bien: el presente trabajo demuestra que las series del espectro de arco que consisten de tripletes deben pertenecer, sin duda ninguna, al átomo neutro, puesto que siguen fórmulas en que entra la constante R de Rydberg, y que las series del átomo ionizado también parecen formadas por tripletes. Sommerfeld (1) hace notar que el número de electrones exteriores en el átomo del manganeso y en los átomos de los elementos vecinos a él en la tabla periódica, debe ser *dos*, pues así lo deduce Ladenburg (2), y entonces queda explicado el por qué presenta el manganeso neutro tripletes, y además, la analogía que constantemente hemos ido señalando entre el espectro del manganeso y los de los alcalino-térreos también encuentra explicación, puesto que estos elementos también poseen *dos* electrones en su piso más externo.

La explicación del espectro ionizado requiere una nueva hipótesis puesto que habiendo *dos* electrones exteriores en el átomo, al perder uno para convertirse en ión, el espectro dado por éste debía estar constituído por dobletes y no, como lo está, por tripletes.

Dos soluciones distintas se encuentran para esto. Una, el que el electrón exterior se dirija al interior; otra, que un electrón del interior salga al exterior. En ambos casos el espectro dado por el ión sería de tripletes, puesto que el número de electrones sería par (6 ó 2, respectivamente). De las dos hipótesis, la segunda, por algunas otras razones, parece la más probable.

En efecto: del estudio de las propiedades magnéticas de los elementos del grupo del hierro Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cabrera (3) ha deducido que en estos elementos los electrones exteriores deben agruparse en dos subpisos, a la existencia de los cuales deben atribuirse los cambios de valencia y las propiedades magnéticas. La disposición adoptada por

---

(1) Loc. cit., pág. 304.
(2) *Naturwissenshaft*, 1921.
(3) *An. Soc. Esp.* (1922).

Cabrera para el arreglo de los electrones en los diferentes pisos del átomo del manganeso es:

Piso	Tri-valente	Bi-valente
K	2	2
L	8	8
M	8	8
N	4	5
	...	...
	3	2

$Z = 25$

El espectro de arco parece, pues, que corresponde al átomo bivalente, y si éste se ioniza, el Mn + será (2, 8, 8, 5, 1)+, que se transforma inmediatamente en (2, 8, 8, 4, 2)+, que dará tripletes.

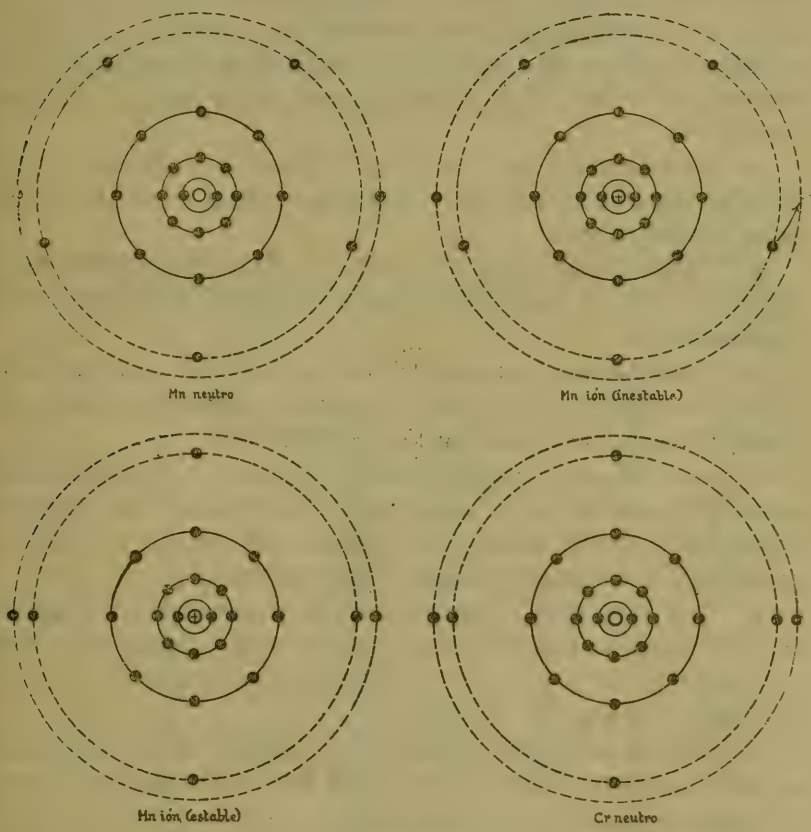


Fig. 8.ª

Nótese que, según la disposición de Cabrera, para los electrones en el átomo neutro del cromo (2, 8, 8, 4, 2), éste y el ión manganeso (2, 8, 8, 4, 2) +, únicamente se diferencian en una carga positiva, y los espectros deberán ser análogos. Y, en efecto, un estudio, todavía no terminado, del espectro de arco del cromo, prueba que éste se halla constituído por sistemas de tripletes análogos a los del manganeso ionizado.

En la fig. 8.ª se ha representado esquemáticamente la disposición de los electrones en los diferentes pisos del manganeso y del cromo.

§ 12.—Conclusiones

1.ª Los espectros de llama, de arco y de chispa del manganeso, como los de otros elementos, se hallan integrados por dos clases de líneas: unas, que pertenecen al átomo neutro, y otras, al ionizado (Mn +).

2.ª En el espectro del átomo neutro se han encontrado varias series de tripletes y líneas de combinación. Las fórmulas que las representan contienen la constante R de Rydberg. Estas series pueden clasificarse como sigue:

a) Un sistema de cuatro series de tripletes (neta, difusa, principal y fundamental; las dos últimas algo dudosas) análogas a las de tripletes de los alcalino térreos.

b) Un sistema de series de tripletes más estrechos (neta, difusa y principal), que tiene grandes analogías con el sistema de simpletes de los alcalino-térreos.

c) Otro sistema de series de tripletes todavía más estrechos (neta, difusa y principal), que es paralelo al sistema precedente, siendo la distancia entre los dos sistemas igual a C = **10967,75**.

3.ª Las líneas de intercombinación $1S - 2p_2$ y $1S - 2p_3$ entre los dos primeros sistemas han sido reconocidas e identificadas; son λλ5394.677 y 5432.555, respectivamente, y se presentan muy intensas a temperaturas bajas, y medianamente intensas a temperaturas altas.

4.ª Los potenciales de ionización y de resonancias del manganeso han sido calculados a partir del valor 1S y de las frecuencias de las líneas $1S - 2p_2$, 1S — 2P y 1S — (2P + C), y son, respectivamente, 7,41 volts, 2,28 volts, 3,06 volts y 4,66 volts.

5.ª Las líneas del ión manganeso («enhanced») forman también tripletes. Las observaciones no son todavía suficientes para trazar las series; pero es indudable que éstas incluyen, por lo menos, un sistema de tripletes (series neta, difusa y principal) y otro sistema de tripletes más

estrechos que puede corresponder al sistema de simpletes de los alcalino-térreos, como ocurre con el caso del átomo neutro.

6.ª Los tripletes difusos, tanto en el caso del manganeso neutro como en el del ión, están formados por *nueve* líneas, agrupadas de tres en tres; estas nueve líneas deben su origen a *cinco* términos *d* en lugar de a *tres* términos *d*, que son los que originan las *seis* líneas que constituyen los tripletes difusos de los alcalino-térreos.

7.ª Tanto en el espectro del átomo neutro como en el del ión, existen ciertos grupos de líneas intensas del mismo carácter, que muestran variaciones análogas con los cambios de temperatura. Las líneas de cada grupo están ligadas entre sí por ciertas relaciones numéricas muy exactas. La palabra «multiplete» es sugerida para designar estos grupos.

8.ª El espectro del manganeso es discutido en relación con el lugar que ocupa este elemento en el sistema natural. Parece probable que el átomo neutro tiene *dos* electrones exteriores y que cuando se ioniza, perdiendo uno, otro sale del interior para reemplazarle, y así vuelven a quedar *dos* electrones en el exterior, con lo que se explica la semejanza entre los espectros del átomo neutro y del ión.

TABLA VII

Líneas clasificadas en el espectro del átomo neutro del manganeso

λ(I. A.)	Int.	Clase temp. (King)	ν	Δν		Designación
2575.51	5	—	38815.6	129.2		
84.12	3	—	686.4	173.7		s(6)?
95.77	4	—	512.7			
2604.21	1	—	389.4	128.6		
12.86	2	—	260.8	174.1		d(6)
24.80	2	—	086.7			
48.79	1	—	37741.8	129.0		
57.88	1	—	612.8	173.8		s(5)
70.22	2	—	439.0			
2703.98	3U	—	36972.6	128.6		
13.35	3U	—	844.0	173.1		d(5)
26.15	4U	—	670.9			
94.23	2	—	35777.5	—		
94.822	10R	IV	769.94	44.12	129.2	P(1)
98.273	9R	IV	725.82	35.75	173.5	
2801.076	9R	IV	690.07			
04.35	2	—	648.3	—		s(4)
18.09	3	—	474.8	—		
2914.62	6U	IV	34299.8	128.6		
25.59	6U	IV	171.2	173.4		d(5)
40.51	7U	IV	33997.8			

λ(I. A.)	Int.	Clase temp. (King)	ν	Δν	Designación
3044.573	6	III	32835.76		
54.386	5	III	730.31		
62.132	4	III	647.52	229.7	
66.035	3	III	605.97	169.5	
70.290	5	III	560.77	117.0	Multiplete VII
73.144	4	III	530.54	68.6	
79.638	5	IV	461.95	124.3	
81.347	4	IV	443.94	86.7	
82.062	2	—	436.42		
3148.192	4	IV	31755.09	129.22	
61.055	5	IV	625.87	173.63	*s*(3)
78.508	6	IV	452.24		
3206.915	3	IV	173.64		
12.897	6	III	115.60		
26.043	2	IV	30988 81		
30.725	3	III	943.90		
36.787	6	II	885.94	229.7	
40.408	3	III	851.44	169.5	? (1)
40.624	3	IV	849.38	116.9	
43.784	4	III	819.32	68.6	Multiplete IX
48.521	4	III	774.38		
51.139	3	IV	749.60	58.0	
52.954	4	III	732.45	44.9	
54.040	2	IV	722.19	30.1	? (1)
56.141	4	III	702.36	17.1	
58.417	4	III	680.92		
60.237	4	III	663.80		
3264.713	4	III	30621.76		?
78.553	3	IV	492.49		?
96.029	2	IV	330.83	229.7	?
96.884	3	IV	322.97	169.5	?
3308.791	3	IV	213.83	117.0	?
16.324	3	IV	149.32	68.6	?
43.728	2	IV	29898.18		?
51.427	1	—	829.50		?
3531.833	7.5R	III	28305.85	2.36	
31.990	7.8R	III	304.58	1.85	
32.110	8R	III	303.68	1.25	
47.792	8.5R	II	178.52	0.90	
48.024	8R	III	176.68		*d*(2)
48.180	7.5R	III	175.44		
69.499	10R	III	007.16	129.17	
69.798	9R	III	004.82	173.71	
70.034	7R	III	002.97		
77.880	6R	II	27941.57		
86 540	5	II	874.10	229.7	
95.112	3	III	807.64	169.5	
3607.530	6	II	711.92	117.0	
08.484	6	II	704.60	68.6	Multiplete V
10.296	6	III	690.69		
19.399	4	III	620.53	162.2	
23.790	4	III	587.58	103.1	
29.739	3	III	542.37		

(1) Estas líneas no se conoce con certeza si pertenecen al multiplete IX.

λ(I. A.)	Int.	Clase temp. (King)	ν	Δν		Designación
3642.662	1	—	27444.65	—		$1p_2 - 2p$?
64.624	1	—	280.18	—		$1p_1 - 2p$?
3776.537	1	—	26471.79			
90.215	3	III	376.19			
99.256	2	III	313.49			
3806.866	10R	I	260.93	229.7		
09.599	6	II	242.07	169.5		
16.746	2	III	192.93	117.0		
23.515	9R	II	146.56	68.6		
23.896	5	II	143.94			
26.628	1	—	125.28	—		Multiplete VIII
27.904	1	—	116.57	—	8.71	
29.674	2	II	104.50		14.20	$S_c(3)$ (1)
29.987	2		102.37	—		
33.864	6	II	075.92	115.5		
34.363	8R	II	26072.58	95.5		
38.329	2	II	045.64	71.4		
39.777	4	II	035.82	49.0		
41.081	5	II	026.97	28.5		
43.985	4	II	007.31	9.8		
4018 108	8	I	24880.32			
30.760	10R	I	802.23	—	14.22	
33.074	9R	I	788.01	—	8.70	$P_c(1)$
34.489	9R	I	779.31	—		
35.730	5	I	771.69	229.7		
41.366	10R	I	737.15	169.5		
48.760	4	I	691.97	117.0		
55.553	8	I	650.62	68.6		
57.959	3	V	635.99	—		
58.936	2	I	630.06		8.73	Multiplete VI
59.399	2	IV	627.26	—	14.23	$D_c(2)$
61.744	2	V	613.03	—		
63.533	4	II	602.18	143.2		
68.029	2	—	575.01	121.1		
70.280	2	II	561.43	89.8		
79.245	6	I	507.44	55.1		
79.428	6	I	506.34			
82.947	6	I	485.22			
83.639	6	I	481.07			
4455.019	6	III	22440 32	4.8		
55.320	6	III?	438.80	3.5		
55.820	5	III	436.29	2.6		
57.041	5	III	430.14	1.4		
57.553	6	—	427.56			
58.263	6	II	423.99			Multiplete I
60.376	3	—	413.37	14.2		
61.089	6	III	409.84	8.7		
62.033	8R	III	405.85			
4754.048	9	I	21028.85	129.18		
83.432	9	I	20899.67	173.71		$s(1)$
4823.522	10	I	725.96			

(1) $S_c(m)$ indica la serie paralela a $S(m)$, y la misma notación se adopta para las restantes series del sistema.

λ(I. A.)	Int.	Clase temp. (King)	ν	Δν		Designación
5341.070	10	IIIA	18717.64			
94.677	7	IA	531.65	—		1S — $2p_2$
5407.432	6	IIIA	487.97	229.7	129.20	
20.368	6	IIIA	443.82	169.5		
32.555	5	IA	402.45	117.0 —		1S — $2p_3$
57.468	3	IIA	318.44	68.6		Multiplete III
70.640	8	IIA	274.33			
81.395	6	IIA	238.48	44.1		
5505.877	4	III	157.38	35.8		
16.773	7	IIIA	121.52			
37.749	8	III	052.88			
6013.484	7	III	16624.71	8.72		
16.636	7	III	615.99	14.21		$S_d(2)$
21.787	8	III	601.78			
6315.064	2	—	15830.78	—		$p(4)$
6570.830	2	—	214.59	35.80		
86.357	2	—	178.79	44.17		S(3)
6605.546	2	—	134.62			
7283.80	6	—	13725.33	35.95		
7302.92	6	—	689.38	44.13		D(2)
26.55	7	—	645.25			
7646.34	3	—	13074.56	9.52		
51.91	3	—	065.04	7.38		$p(3)$
56.24	2	—	057.66			
8670.85	2	—	11529.71	4.8		
72.08	2	—	528.09	3.5		
74.01	2	—	525.53	2.6		
99.13	2	—	492.24	1.4		
8701.04	2	—	489.72			Multiplete II
03.73	3	—	486.17			
34.64	1	—	445.53	14.2		
37.29	2	—	442.05	8.7		
40.91	3	—	437.32			
11377.9	15	—	8786.6	—		$f(5)$
12899.7	80	—	7750.0	229.7		
13294.1	50	—	7520.1	169.5		
13317.9	30	—	7506.7	117.0		Multiplete IV
13625.7	200	—	7337.1	68.6		
13863.8	100	—	7211.1			
13997.0	120	—	7142.5	14.2		
15263.1	200	—	6550.0	8.7		$p(2)$
15964.9	200	—	626.20	—		$f(4)$
17607.5	20	—	5677.9	—		S(2)

TABLA VIII

Líneas clasificadas en el espectro del átomo ionizado del manganeso

λ(I. A.)	Int.	Clase temp. (King)	ν	Δν	Designación
2427.43	3	—	41183.3		
27.77	4	—	177.5	10.6	
27.97	4?	—	174.1	8.7	
37.45	5	—	015.7	4.7	
37.92	3	—	006.1	3.4	
38.22	3	—	001.1		d^+(?)
52.63	10	—	40761.9	176.9	
53.17	2	—	751.3	263.6	
53.65	1	—	743.0		
2576.116	10R	—	38806.52		
93.734	9R	—	542.94	263.58	p^+(1).
2605.695	9R	—	366.03	176.91	
2949.207	10	IV	33897.54		
39.315	9	V	34011.62	114.08	S+(?)
33.066	8	V	084.07	72.45	o D+(?)
3497.540	6	V	28583.37		
96.815	4	V	589.30		
95.840	8	V	597.26	269.28	
88.618	8	V	655.89	187.54	
82.918	7	V	703.37	120.00	Multiplete+
74.139	6	V	775.90	58.65	
74.050	7	V	776.65		
60.332	8	V	890.71	114.07	
41.999	9	V	29045.93	72.55	

Antes de terminar, el autor, quiere hacer constar su agradecimiento muy sincero al Prof. Fowler, F. R. S., sin cuya constante dirección la mayor parte de este trabajo no hubiera podido ser llevado a cabo. También ha recibido especial ayuda de Mr. W. B. Rimmer, D. I. C., M. Sc., al hacer las fotografías y en la preparación de la Memoria, y de Messrs. H. Dingle, D. I. C., B. Sc. y J. A. Hey., D. I. C., B. Sc., en otras muchas cosas.

Astrophysical Laboratory, Imperial College, South Kensington.
Laboratorio de Investigaciones físicas, Madrid.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Páginas

I. Los grupos de líneas no seriadas en el espectro del Calcio, por *Ángel del Campo*..... 217
II. Flujo de gases a través de tubos capilares, por *J. Palacios*..... 236
III. Estudios sobre series espectrales, I, por *Miguel A. Catalán*..... 257

La suscripción a esta Revista se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas.**

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XX: 5.º DE LA 2.ª SERIE

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE LA IGLESIA
1923

Reseña de la segunda Asamblea general del Consejo Internacional de Investigaciones, celebrada en Bruselas del 25 al 29 de julio de 1922.

A 25 del próximo pasado mes de julio, en la ciudad de Bruselas y en el Palacio de las Academias de Bélgica, donde tiene su asiento, se celebró la segunda Asamblea del Consejo Internacional de Investigaciones. Honrados grandemente con la representación de esta Real Academia de Ciencias, y en concepto de delegados suyos, asistimos a las reuniones, y cúmplenos dar cuenta sucinta del desempeño de nuestro cometido, aunque con más pormenores se hallarán los acuerdos tomados en las actas de las sesiones celebradas, cuya publicación ya no debe demorarse por mucho tiempo.

Muy brevemente se ha de recordar cómo el Consejo Internacional de Investigaciones representa lo que fué la Asociación Internacional de Academias tocante a las de Ciencias, aunque dentro de más amplios límites; porque no sólo tiene todas las iniciativas de la antigua Asociación, al respecto de las grandes obras científicas colectivas que podía promover, apoyar, realizar y llevar a buen término, sino que es como el punto donde convergen los trabajos y las aspiraciones de las nuevas Uniones Científicas, en cierto modo sucesoras de las Comisiones e Institutos Internacionales que periódicamente se reunían para tratar asuntos especiales de sumo interés, y en los cuales participaban, de modo oficial, los distintos países adheridos, y de cuyos acuerdos tantos provechosos convenios internacionales han derivado.

Bien será indicar cómo el Consejo Internacional de Investigaciones se halla todavía en su fase constituyente, y que sus trabajos son de organización y de consolidación. Y no puede ser de otra manera en tanto las de las Uniones Internacionales no se hallen definitivamente terminadas; pues muchas de ellas están en los comienzos de su constitución; otras han nacido de la Asamblea a que hemos asistido; las hay no iniciadas a la hora presente, y sólo la Unión Internacional de la Química pura y aplicada, después de las Conferencias celebradas en Roma, Bruselas y Lyón, se en-

cuentra definitivamente organizada, al punto de poder ocuparse, conforme lo hará en su próxima reunión de Cambridge, el año que viene, en las más elevadas cuestiones de la Ciencia y de los trabajos realizados por las Comisiones especiales que componen dicha Unión.

No eran muchos los asuntos acerca de los cuales había que deliberar; pero alguno de ellos revestía cierta gravedad. Aparte del informe del Comité ejecutivo, había las modificaciones propuestas a los artículos 7.° y 8.° del Estatuto del Consejo; las proposiciones de algunos de los Estados adheridos, y lo referente a las Uniones Internacionales Astronómica, Geodésica y Geofísica, más la constitución de otras Uniones, de que luego se tratará. En la primera Asamblea, celebrada en 1919, se había conferido al Comité ejecutivo el encargo de proponer unas enmiendas a los referidos artículos 7.° y 8.° de los Estatutos, y las presentó en la primera sesión, aparte del informe general reglamentario, y en la misma sesión, al propio tiempo que se nombraba la Comisión de Hacienda que previene el artículo 12 de los Estatutos, se nombró otra, para la que fué designado el señor Rodríguez Mourelo, encargada de la redacción definitiva de los dichos artículos 7.° y 8.°, después de examinar las enmiendas propuestas.

Conviene indicar que, según la reseña del Comité, las naciones adheridas después de la primera Asamblea han sido: República Argentina, el Perú, China, Dinamarca, España, México, Mónaco, Noruega, Países Bajos, Siam, Suecia, Suiza y Checoeslovaquia, y que las Uniones Internacionales cuyo establecimiento puede considerarse como un hecho son: la Astronómica, la Geodésica y Geofísica, la de la Química pura y aplicada, la Matemática y la de Radiotelegrafía científica. En la Asamblea a que hemos asistido, quedaron además constituídas las Uniones Internacionales de la Física, de las Ciencias Biológicas, de la Geología y de la Geografía. Una vez habló el señor Torres Quevedo tocante a las adhesiones al Consejo Internacional de las Repúblicas Hispanoamericanas, y acogido con mucha simpatía su deseo, hubo de responderle el señor Picard, que presidió las sesiones de la Asamblea, que no habían respondido todavía a la invitación que se les había hecho, y que se verían con suma complacencia cuantas gestiones se hicieran para lograr su ingreso y adhesión, conforme lo habían hecho la Argentina, Chile, el Perú y México, aunque algunas de estas Repúblicas, como la Argentina y el Uruguay, sólo aparecen perteneciendo a la Unión de la Química pura y aplicada, y no expresamente al Consejo Internacional de Investigaciones.

Ocurrió, conforme suele acontecer en las Asambleas constituyentes, que varias de las naciones adheridas presentaron modificaciones reglamentarias de pormenores. Bélgica, uniéndose a la idea del aumento de

los miembros del Comité ejecutivo, propone que su número sea siempre igual al de las Uniones Internacionales existentes, y que la proyectada Unión Internacional de Ciencias Biológicas comprenda dos Uniones distintas: la de Ciencias Biológicas y la de Ciencias Médicas. El Japón emite el deseo de que se comuniquen entre las naciones adheridas cuantos datos se obtengan por medio de la observación por determinaciones especiales o por registro, y que la Sección de Ciencias Médicas de la Unión Internacional de Ciencias Biológicas sea segregada y establecida como Unión independiente. Los Estados Unidos de la América del Norte proponen, con el objeto de mejor asegurar la cooperación efectiva entre el Consejo Internacional de Investigaciones y las diferentes Uniones, y también para promover el interés local respecto de las cuestiones internacionales de importancia científica, que se autorice al Comité ejecutivo para designar el lugar que le parezca más conveniente para la Asamblea general, reconociendo siempre a Bruselas como su domicilio legal; propone asimismo que el Consejo Internacional estudie la organización de investigaciones acerca de asuntos generales que hayan menester la colaboración de muchos representantes de variadas ramas de la Ciencia; por ejemplo, el estudio de los recursos de energía (materias combustibles, energía solar, etc.). Suecia opinaba que se modificasen los Estatutos del Consejo Internacional de Investigaciones en el sentido de permitir, en todo lo más posible, la admisión de todas las naciones, lo mismo en el Consejo que en las Uniones Internacionales, e igualmente los Reglamentos en el sentido de fijar el número de votos de las diferentes naciones, con el fin de que las de corto número de habitantes tuviesen una posición más favorable. A su vez, la Unión Astronómica Internacional emitió el deseo de que fuese permitido a su presidente invitar a las Asambleas y a las sesiones de la general, y a título de consultores, a los hombres de Ciencia que se juzgara oportuno, aun cuando no fuesen delegados; pero a condición de pertenecer a naciones que tuviesen el derecho de adherirse. Propuso también que, bajo los auspicios del Consejo Internacional de Investigaciones, se hiciesen los necesarios arreglos para el estudio sistemático y comparado de los fenómenos solares y terrestres, colaborando en ello la Unión Astronómica con la Geodésica y Geofísica, la Radiotelegráfica y otros organismos. Recomienda la Unión Internacional de Geodesia y Geofísica que tan sólo a título provisional se acuerde el derecho de no adherirse sino a la rama de la Geodesia a los países que en la actualidad forman parte de la Asociación Geodésica reducida, y que sea invitado Egipto a formar parte de la primera como país independiente.

De la Comisión encargada de examinar las proposiciones referentes a la organización de la Unión, su división en Secciones o Asociaciones, y de la facultad eventual de muchos paises para no adherirse sino a una o a muchas Secciones distintas, y que afectaba principalmente a la Unión de la Geodesia y la Geofísica, se presentó un bien meditado informe que es en cierta medida favorable a lo propuesto, pero con el carácter excepcional y temporal.

Presentadas estas proposiciones en tiempo oportuno al Comité ejecutivo, y bien estudiadas por el mismo, su examen fué objeto de una sesión entera de la Asamblea en pleno, y con ligeras modificaciones fueron adoptadas, menos las presentadas por Suecia, que, por juzgarlas prematuras, fueron por grandísima mayoria desechadas después de viva y acalorada discusión. Los cinco votos de que España disponía fueron contrarios a las dichas proposiciones.

En sesiones aparte se discutieron los Estatutos particulares de las Uniones de Ciencias Biológicas con sus dos Secciones, de Geografía, de Geología, de Física y de Radiotelegrafía científica, los cuales fueron luego aprobados en una de las sesiones plenarias y declaradas constituídas aquellas Uniones.

Quizá fué ello lo más interesante de lo acordado, puesto que extiende sobremanera los límites del Consejo Internacional de Investigaciones, y asegura ya un dilatado campo de acción a sus iniciativas y para hacer el trabajo colectivo indispensable y fundamentar los acuerdos y convenciones internacionales, tan interesantes como los de la metrología y las nomenclaturas científicas, bien necesitadas de revisión y de modernización. Otro acuerdo importante es el relativo a tomar como cosa digna de ser protegida la magna obra de las Tablas anuales internacionales de datos numéricos de la Física, la Química y la Tecnología, que, por iniciativa de su presidente, ha tomado como una secuela suya la Unión Internacional de la Química pura y aplicada. En la actualidad, y en lo tocante principalmente a su organización financiera, está modificándose en sentido muy progresivo la publicación de las dichas Tablas. También fué sin discusión, y por unanimidad aprobada la redacción definitiva propuesta para las modificaciones de los artículos 7.° y 8.° de los Estatutos, y a ellos incorporadas.

Faltaban, para terminar las tareas de la Asamblea, los asuntos financieros, cuentas y presupuestos. Del informe presentado resulta que desde la primera de las Asambleas los ingresos importan 554 libras esterlinas y 19 chelines con 8 peniques, y los gastos montan a 876 libras, 14 chelines y 5 peniques, habiendo un *déficit* de 341 libras, 14 chelines y 9 peniques,

debido a que en 1919 no hubo ingresos y a los gastos excepcionales de impresión de los Estatutos y de las actas de la primera Asamblea. Un donativo de 350 libras de la Sociedad Real de Londres, y otro de 100 libras de la Academia Nacional de Ciencias de los Estados Unidos de América, han bastado para cubrir este *déficit;* de manera que en 31 de diciembre de 1921 había en caja 108 libras, 5 chelines y 3 peniques, cuya suma ha aumentado por consecuencia de las suscripciones recibidas, correspondientes a los años de 1921 y 1922, hasta el punto que la dicha existencia en caja se elevaba el 13 de julio de 1922 a 243 libras, 5 chelines y 6 peniques. Las cuentas del señor Schuster, secretario del Consejo, fueron aprobadas, con los correspondientes y unánimes votos de gracias para los generosos donantes, y lo mismo el presupuesto formado por la Comisión de Hacienda, que fija los ingresos, limitados a las cuotas de las naciones adheridas, en 300 libras esterlinas, y en igual suma los gastos, acordándose que las cotizaciones deben estar en poder del secretario el día primero de octubre de cada año. Se acordó por unanimidad reelegir el Comité ejecutivo con las modificaciones aprobadas por la Asamblea.

Para dar fin a nuestro relato, cuya aprobación solicitamos de la Academia, debemos encarecer la asistencia a este linaje de Asambleas y la necesidad en que estamos de participar y tomar parte activa en ellas, saliendo de nuestro consuetudinario aislamiento, que tan funesto nos ha sido en todos los órdenes. Adonde nos llamen debemos ir y tomar parte, lo mismo en los asuntos de pura Ciencia que en los de estas organizaciones científicas, interviniendo cuanto esté de nuestra parte en tales obras colectivas, cuya importancia y trascendencia son notorias; que si don Carlos Ibáñez, por ejemplo, no hubiera acudido a ellas, nadie habría pensado en elevarlo a la presidencia de la Asociación Geodésica Internacional, a pesar de sus indiscutibles méritos; y que su recuerdo y simpatía perduran, pruébalo cumplidamente el que al constituirse la Unión Internacional de la Geodesia y la Geofísica, una de sus vicepresidencias ha sido reservada para el director del Instituto Geográfico y Estadístico de España.—*L. Torres.—José Rodríguez Mourelo.*

Madrid, 24 de octubre de 1922.

Número atómico del celtio

por

G. Urbain

(Presentado por J. Rodríguez Mourelo en 14 de junio de 1922)

En el año de 1911 anuncié el descubrimiento de un nuevo elemento, el *celtio*, el cual hube de caracterizar por su espectro de arco (1). Las rayas correspondientes a este elemento fueron observadas, al mismo tiempo que las peculiares del lutecio, del neoiterbio y del escandio, en una pequeña cantidad de substancia, que constituía la fracción más soluble de un fraccionamiento llevado a cabo con el objeto de separar el neoiterbio del lutecio. Fué por esta época el momento en que Moseley emitió la hipótesis de que el celtio podía identificarse con el elemento de número atómico 72, el cual, conforme a la ley que él mismo había establecido, debía hallarse entre el lutecio y el tantalio en la clasificación de los elementos según el orden creciente de sus pesos atómicos.

Fuí a Oxford en 1914, con objeto de examinar, de acuerdo con Moseley, los espectros de máxima frecuencia (de rayos X), de las diversas tierras del grupo del iterbio. Apareció el espectro del tulio, y pudimos comprobar, contra la manera de ver de Mr. Auer, von Welsbach, que sólo existía *un único elemento tulio*. Fueron igualmente observados los espectros del neoiterbio y del lutecio, y nos fué dado entonces establecer los siguientes números de orden de tales elementos:

$$Tu = 69; \quad Yb = 70; \quad Lu = 71.$$

Ni una sola raya atribuible al celtio pudo ser observada. Moseley y yo acordamos que él fuese el encargado de publicar los resultados obte-

---

(1) C. R., t. *152*, p. 141 (1911).

nidos. Regresé a Francia, estalló la guerra, y por Mr. Rutheford supe la muerte de Moseley, acaecida en los Dardanelos; de suerte que ninguno de nosotros pudo publicar los resultados que ambos habíamos logrado trabajando reunidos, y que entretanto lo han sido con independencia de nuestras investigaciones.

Debe atribuirse el resultado negativo, tocante al celtio, a que el método, único en aquella sazón, empleado por Moseley, no era lo suficientemente sensible y, además, la cantidad de aquel cuerpo contenido en la substancia estudiada era en extremo exigua para que pudiese producir su espectro de rayos X. Esta laguna acaba de ser llenada por Mr. Dauviller (1), quien, empleando un método experimental sumamente perfeccionado, y trabajando con Mr. de Broglie, ha examinado la misma substancia estudiada por Moseley y ha determinado, junto con las rayas peculiares del lutecio y del neoiterbio, otras débiles del tulio y otras dos muy débiles por las cuales se asigna al celtio el número atómico 72. Son estas rayas las

$$\beta_2 = 1319{,}4 \quad \text{y} \quad \alpha_2 = 1561{,}8.$$

Las rayas γ_1 y β_1 se confundían respectivamente con las γ_3 y β_2 del lutecio. La raya β_2 del celtio no podía confundirse con la raya γ_7 del erbio; pues las rayas intensas de este elemento no aparecían, así como tampoco la raya α_1 del celtio era confundible con la raya β_2 del holmio, ya que la raya β_1 de este elemento tampoco aparecía. Como impureza de la substancia solamente se notó el plomo, denunciado por la raya α_1 de este cuerpo.

Resulta, pues, de tales observaciones que, conforme yo lo había anunciado, el antiguo iterbio de Marignac resultaba ser, en mis fraccionamientos, una mezcla de tres elementos, cuya existencia revelaba el estudio de su espectro de arco. El elegante método de los espectros de rayos X conduce al mismo resultado y es de suerte que los tres constituyentes del antiguo iterbio de Marignac admiten los siguientes números atómicos:

$$\text{Yb} = 70; \quad \text{Lu} = 71; \quad \text{Ct} = 72.$$

En la mezcla es muy predominante el iterbio, tratándose de productos naturales, hallándose el celtio en ínfima proporción. Para aislarlo sería

---

(1) C. R., t. *172*, p. 915-1.350-1.650, y t. *173*, p. 35-137-647-1.077-1.458 (1921).

preciso manejar considerables cantidades de iterbina nativa, y consagrar un gran número de años a la penosa labor de los fraccionamientos. A pesar de ello, y dada la identificación del celtio (espectro de arco), con el número atómico 72, puede afirmarse que su peso atómico debe ser del orden 177. Ha de tenerse en cuenta que las tierras raras del grupo del iterbio obedecen a la ley según la cual, en una familia natural de elementos, la rareza aumenta rápidamente con el incremento del peso atómico.

París, mayo 1922

Sobre la estructura del espectro de líneas del manganeso y su explicación por el método de los cuantos internos,

por

A. Sommerfeld

(Presentado por B. Cabrera en 2 de noviembre de 1922)

En abril del presente año tuve el honor de explicar un curso de conferencias en la Universidad de Madrid, y por entonces conocí una investigación sobre el espectro del manganeso, llevada a cabo en el laboratorio de *A. Fowler* por *M. A. Catalán* (1). Es posible mostrar que los grupos de líneas que *Catalán* ha analizado con todo cuidado, pueden ser explicados perfectamente por medio de los esquemas formales de los cuantos internos que yo había propuesto para los dobletes y tripletes llamados complejos compuestos que pertenecen a las series difusas de los metales alcalinos y alcalino-terreos (2).

En lo que sigue voy a exponer cómo el esquema desarrollado anteriormente se puede extender a las estructuras mucho más complicadas de las rayas del manganeso.

§ 1.—Origen y situación actual de la teoría de los cuantos internos

Además del *número de cuantos azimutales* n y del *número de cuantos radiales* n′ consideramos un tercero, el *número de cuantos internos*, el cual, siguiendo la notación de *Bohr* (3), representa-

---

(1) Este trabajo aparecerá en lengua inglesa en los *Phil. Trans.* de la Royal Society, de Londres, y el manuscrito ha sido amablemente puesto a mi disposición por el autor. Véanse también estas Memorias, abril 1922.

(2) *Ann. d. Pys.* **63,** 231 (1920); véase también mi libro *Atombau und Spektrallinien*, 3.ª edición, cap. VI, § 5 (1922).

(3) Bohr designa *(Zeitschr. f. Phys.* **9**, 1, 1922) con n la suma de cuantos $n + n'$ o número principal de cuantos. Para nuestro número de cuantos azimutales n emplea Bohr la letra k. Bohr necesita, por consiguiente, postular para cada serie la condición $n > k$, la cual en nuestra notación es $n' \geqq 0$.

remos por j (mi denominación anterior era n_i). Así como el número de cuantos azimutales n nos define la pertenencia de la línea considerada a alguno de los tipos de series conocidos (series principal, neta, difusa y de *Bergmann*) y el número de cuantos radiales n' nos indica la situación de esta línea dentro de la serie, el número de cuantos internos j nos especifica los diferentes niveles parciales de que se compone cada uno de los términos de las series. La variación de los cuantos internos, desde un estado inicial a un estado final, está regulada por el siguiente principio de selección:

$$i \rightarrow \begin{cases} j-1 \\ j \\ j+1, \end{cases}$$

mientras que para el número de cuantos azimutales lo está por

$$n \rightarrow n \mp 1.$$

El número de cuantos internos de los términos de las series de dobletes y tripletes de los alcalinos y alcalino-térreos, se ha de fijar de tal manera que siempre el del nivel parcial más alto coincide con el número de cuantos azimutales que corresponden a ese término y va disminuyendo de unidad en unidad en cada uno de los siguientes.

La fig. 1.ª representa el sistema de tripletes de los alcalino-térreos mediante un esquema de niveles que ya hemos empleado otras veces. En lo sucesivo, sin embargo, para mayor brevedad, lo haremos mediante otro esquema más reducido. En los alcalino-térreos (como en los alcalinos), existe «permanencia en la multiplicidad», esto es, que el número de valores de cada término d o b es el mismo que el de los términos p; el único término simple es el s. El esquema abreviado A muestra los valores del número de cuantos internos que corresponden a cada uno de los niveles anteriormente mencionados s, p_1, p_2, p_3; d_1, d_2 d_3; b_1, b_2, b_3, y las líneas que van de unos números a otros indican las transiciones que son posibles según nuestro principio de selección.

Esquema *A*

$n=1$	s		$i=1$
2	p		2 1 0
3	d		3 2 1
4	b		4 3 2

Nótese que en la combinación *(sp)* de las series principal y neta, son posibles las tres transiciones que dan los conocidos tripletes sencillos, pero que en cambio en la combinación *(pd)* de la serie difusa (o *(db)* de la serie de *Bergmann)* de las nueve transiciones que podrían formarse existen solamente seis, pues las tres restantes, para las cuales la variación de j habría de ser mayor de una unidad, no se realizan, conforme en un todo con el principio de selección; es decir, en la combinación *(pd)* faltan las líneas que corresponden a las transiciones $1 \rightarrow 3$, $0 \rightarrow 2$ y $0 \rightarrow 3$. Las seis transiciones admisibles dan origen a seis líneas que resultan en grupos de $3 + 2 + 1$ componentes, formando los *tripletes complejos* de estructura bien conocida. El método de los cuantos internos que acabamos de bosquejar ha sido confirmado y extendido como a continuación se detalla.

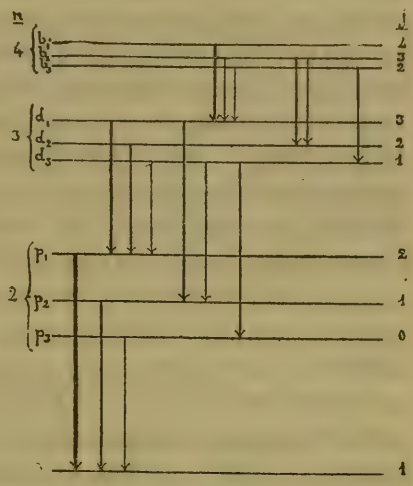


Fig. 1.ª

a) Primeramente *Landé* (1) atribuyó a los términos sencillos S, P, D, que aparecen juntos con los tripletes, números de cuantos internos regulados por la condición general $j = n - 1$. Por ejemplo, para el término S, en el que, como su notación indica, $n = 1$, resulta $j = 0$; para el término P, en que $n = 2$, $j = 1$, etc. Por consiguiente, se puede dar el siguiente esquema para las líneas de intercombinación entre los términos sencillos y los tripletes.

Esquema *B*

$n = 1$	S	$j = 0$	s	$j = 1$
2	p	2 1 0	P	1
3	D	2	d	3 2 1

La transición $0 \rightarrow 2$, tanto en la combinación (Sp) como en la (pD), no debe existir, según nuestro principio de selección, y así ocurre en la reali-

(1) *Phys. Ztschr.* **22**, 417 (1921).

dad; la transición 0 → 0 se elimina mediante una regla adicional especial (la cual se aplica también en el grupo *(pp')* según se verá más adelante). La combinación (S*p)* se reduce a *una* sola línea, que es la conocida línea de resonancia (Sp_2) (λ 2536 en el mercurio). La combinación *(p*D) está formada por dos líneas y lo mismo la (P*d)*.

b) La noción de número de cuantos internos no sólo permite predecir la existencia o no existencia de las líneas espectrales en las diferentes transiciones, sino también formar juicio de sus diferentes intensidades. En mi libro ya citado (3.ª edición, pág. 447 y siguientes), hago notar que *las líneas más intensas son aquellas para las que* j *cambia en el mismo sentido que cambia* n; *las intensidades son tanto menores cuanto más difiere el cambio* Δj *del cambio* Δn. Por ejemplo, en los tripletes complejos las líneas más importantes o «principales» son las que corresponden a las transiciones 3 → 2, 2 → 1, 1 → 0 del número de cuantos internos, pues la variación Δj del número de cuantos internos es — 1, igual a la variación *(d → p)* $\Delta n = -1$ del número de cuantos azimutales. Las restantes líneas del triplete complejo, que son más débiles y se les llama «satélites», corresponden a las transiciones para las que $\Delta j = 0$ o $\Delta j = +1$ que difieren de $\Delta n = -1$. De las dos líneas *(p*D) o de las dos (P*d)* resulta en la práctica más intensa la que corresponde a la transición 2 → 1 en el número de cuantos internos, y como se ve, es paralela a la transición 3 → 2 del número de cuantos azimutales. En los esquemas se han representado las rayas principales por líneas gruesas y los satélites por líneas finas. También en los tripletes *(sp)* la gradación de intensidades está de acuerdo con nuestra regla general, aunque aquí no resalta tan fuertemente como en la combinación *(pd)*, por lo cual no se distingue entre líneas principales y satélites, sino se habla de tres líneas igualmente importantes.

c) De un modo muy interesante, *R. Götze* (1) ha aplicado el método de los cuantos internos a los grupos de líneas que *Rydberg* había dado a conocer en los espectros del Ca y del Sr, y que son considerados por *Götze* como combinaciones *(pp')* y *(dd');* es decir, como *transiciones entre dos términos que siendo diferentes en valor numérico poseen los mismos números de cuantos.*

Por razones que se verán nos fijamos especialmente en el esquema C de una combinación *(dd');* en la combinación *(pp')* hay que tener en cuenta que debe eliminarse por la regla adicional la línea que corresponde a la

---

(1) *Ann. d. Phys.* 66, 285 (1921).

transición 0 → 0; en el calcio esta combinación es el grupo C de *Fraunhofer*.

ESQUEMA *C*

$$\begin{array}{lll} n=3 & d' & j=3\ 2\ 1 \\ & & \quad |\times|\times| \\ 3 & d & \quad 3\ 2\ 1 \end{array}$$

La combinación *(dd')* está, por consiguiente, formada por $2+3+2$ componentes; las más intensas son aquellas para las que $\Delta j=0$; lo cual está de acuerdo con nuestra regla, puesto que en este caso también $\Delta n=0$.

d) Por último, la aplicación más importante de la concepción del número de cuantos internos se halla en la teoría del efecto anómalo de *Zeeman*, cuya exposición más acabada debemos a *Landé* (1). No trataremos, sin embargo, ahora nada de este asunto porque no disponemos de material magneto-óptico ninguno en el asunto que nos ocupa.

§ 2.—La serie difusa del manganeso

Kayser y *Runge* habían descubierto dos series de tripletes en el espectro del manganeso, que clasificaron difusa y neta, respectivamente. *Catalán* ha completado sus medidas, ha encontrado una serie principal y ha establecido que las series neta y principal están formadas por tripletes sencillos. Por consiguiente, de modo análogo a lo que sucede en los alcalino-térreos, el término *s* es simple, el término *p* es triple y *sustancialmente* con el mismo número de $j=1$ a $j=2, 1, 0$ (significamos con la palabra subrayada la existencia de una constante adicional hasta ahora indeterminada).

En cambio, *Catalán* hace notar que los miembros de la serie difusa no están formados por $3+2+1$ componentes como en los alcalino-térreos, sino que lo están por $3+3+3$. Esta afirmación se apoya únicamente en el primer triplete $2p-3d$ de la serie difusa, pues las separaciones son demasiado pequeñas en los restantes miembros de la serie $2p-md$. La existencia de diferencias $\Delta\nu$ iguales conduce, según *Catalán* hace ver, a una estructura en la que aparecen un término *p* triple combinado con un término *d* quíntuple, y de tal modo, que cada uno de los tres términos *p* se combina con tres de los cinco términos *d*. Si escribimos de menor a mayor los términos *d*, en el siguiente orden: d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 (los térmi-

(1) *Ztschr. f. Phys.* **5**, 231 (1921).

nos p_1, p_2, p_3 también lo están así ordenados de menor a mayor), tendremos que p_1 se combina con d_1, d_2, d_3; p_2 con d_2, d_3, d_4, y p_3 con d_3, d_4, d_5.

Para explicar esto con nuestro método, basta conocer los números de cuantos internos de los términos p y admitir para los d la sucesión $j = 3, 2, 1, 0, \bar{1}$ (escribimos $\bar{1}$, como se hace en cristalografía, para indicar —1). En la fig. 2.ª se han representado estos números de cuantos internos y las combinaciones que resultan posibles. Haciendo una cosa análoga con el término que sigue (1) a d, supuesto séptuple de acuerdo con *Catalán*, obtenemos el esquema D para las líneas del manganeso, en el cual puede verse que la parte situada a la izquierda de la línea de puntos es idéntica al esquema A de los alcalino-térreos.

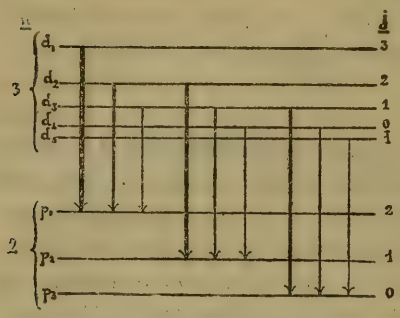


Fig. 2.ª

Esquema *D*

$n = 1$	s	$j = 1$
2	p	2 1 0
3	d	3 2 1 0 $\bar{1}$
4	b	4 3 2 1 0 $\bar{1}$ $\bar{2}$

De cada término p salen tres trazos que van a los términos d; así es que se deduce tanto de este esquema como de la fig. 2.ª, que la combinación *(pd)* está formada por 3 + 3 + 3 componentes. Como las diferencias entre los valores del término p son mucho mayores que las que existen entre los valores del término d ($p_1 - p_2 =$ **173**, $p_2 - p_3 =$ **129**, y en cambio, $d_1 - d_2 =$ **1,3**, $d_2 - d_3 =$ **1,8**; $d_3 - d_4 =$ **1,3**, $d_4 - d5 =$ **0,9**), resulta que la descomposición en tres grupos de 3 + 3 + 3 componentes es la más natural y la que salta a la vista. Sin embargo, desde el punto de vista teórico, resulta posible también el juzgar la estructura desde el

(1) Designamos con toda reserva este término como de Bergmann. En la serie de Bergmann o fundamental propiamente dicha, situada en el ultrarrojo, no se observa ninguna estructura de las líneas. La línea más baja de nuestro esquema D significa, por consiguiente, una extrapolación, sobre la cual volveremos en el § 6.

término a, es decir, agrupando las líneas que tienen igual valor de d_i; así el grupo queda descompuesto en $1 + 2 + 3 + 2 + 1$ componentes. La doble estructura podremos hacerla resaltar por medio de la siguiente igualdad simbólica:

$$3 + 3 + 3 = 1 + 2 + 3 + 2 + 1. \qquad [I]$$

Pasando ahora a la combinación *(db)* obtenemos una complicación mayor, pues estará integrada por 15 componentes. Las dos posibilidades están simbolizadas por la ecuación siguiente (ver esquema *D*):

$$3 + 3 + 3 + 3 = 1 + 2 + 3 + 3 + 3 + 2 + 1. \qquad [II]$$

Catalán ha sugerido la palabra *multiplete* para designar estos y otros grupos análogos de líneas.

Volvamos ahora de nuevo a la combinación *(pd)* y comparemos las intensidades de las líneas observadas con las calculadas por nuestra regla del § 1. *Catalán* encuentra las siguientes intensidades para los tres tripletes de la combinación *(pd)* que resultan en el esquema *D*:

$$\begin{array}{cccccccccc} & 2 & & & 1 & & & 0 & & \\ & \diagup\,|\,\diagdown & & & \diagup\,|\,\diagdown & & & \diagup\,|\,\diagdown & & \\ & 3 & 2 & 1 & 2 & 1 & 0 & 1 & 0 & \bar{1} \\ I = & 10 & 9 & 7 & 8\tfrac{1}{2} & 8 & 7\tfrac{1}{2} & 7\tfrac{1}{2} & 8 & 8 \end{array}$$

Por consiguiente, se ve: 1.° Que el primer triplete concuerda con nuestra regla en un todo; las intensidades varían de 10 a 9 y a 7, al ir haciéndose mayor la diferencia de sentido entre la variación Δj del número de cuantos internos y la Δn del número de cuantos azimutales. 2.° La regla sigue siendo válida para el segundo triplete, pero deja de serlo en el tercero. 3.° En líneas generales, las diferencias que existen entre las intensidades de las líneas son mucho más pequeñas que las correspondientes en la combinación *(pd)* de los alcalino-térreos; de tal modo que no se puede hablar aquí verdaderamente de líneas «principales» y de «satélites». 4.° Aquella transición, que según nuestras normas debiera designarse por $0 \rightarrow 0$, no está prohibida, ni tampoco su intensidad debilitada; concluímos de aquí que aquellas normas habrán más tarde de corregirse mediante alguna adición común.

§ 3.—Líneas de intercombinación y términos simples

Además de los términos que forman las series de tripletes en el manganeso, existe un término simple S que corresponde a la trayectoria fundamental del átomo. Ha sido determinado por *Catalán*, mediante sus

propiedades térmicas características (auto-reversión, persistencia a bajas temperaturas).

De las líneas de intercombinación formadas entre el término simple 1S y el triple $2p_i$ ha observado *Catalán* como línea intensa la combinación

$$1S - 2p_2, \quad \lambda = 5394{,}7,$$

y algo más débil la

$$1S - 2p_3. \quad \lambda = 5432{,}7,$$

no existiendo la $1S - 2p_1$. Deducimos, por consiguiente, que el esquema *B* de los alcalino-térreos es válido en esencia para el manganeso, siempre que mantengamos para p: las normas establecidas antes respecto a los números de cuantos internos, y el S debe ser $j = 0$ como en B. Si además añadimos un sumando común a los números de cuantos internos, los gramos al mismo tiempo que la línea (Sp_3), que en el esquema *B* corresponde a $0 \rightarrow 0$, no esté en oposición con las normas.

Catalán da a conocer, además, la serie principal, especialmente su primer miembro 1S — 2P, el cual, según las razones aducidas por él, se presenta en el manganeso como triplete y es el siguiente:

$$1S - 2P_i, \quad \lambda = 2794{,}8, \quad 2798{,}3, \quad 2801{,}1.$$

Los números de cuantos internos que corresponden a los tres términos P_1, P_2 y P_3 deben ser

$$j = 1, 0, \bar{1}$$

para que, según nuestro principio de selección, sean posibles las tres combinaciones con el término S.

Existe, por tanto, una cierta analogía entre este término P_i y el término d_i del párrafo anterior. El término d_i, que está compuesto en los alcalino-térreos por tres niveles $j = 3, 2, 1$, se convierte en el manganeso en quíntuple, por lo que debemos añadir dos niveles más: $j = 0$ y $j = \bar{1}$. De modo análogo en el término P de los alcalino-térreos, consistente en el nivel $j = 1$, debemos añadir en el manganeso los niveles 0 y $\bar{1}$, dando así un término triple P_i.

Aun existe en el manganeso otro triplete que *Catalán* cree es análogo también al primer miembro 1S — 2P de la serie principal de los alcalino-térreos. Este triplete, que es el que a continuación sigue, origina un nuevo término, que designaremos por P'_i

$$1S - 2P'_i, \quad \lambda = 4030{,}8, \quad 4033{,}1, \quad 4034{,}5.$$

El hecho de que aparezcan las tres combinaciones posibles SP'_i sin que desaparezca una de ellas, como sucede con las Sp_i, nos obliga a atribuir al término P'_1 los mismos números de cuantos internos:

$$j = 1, 0, \bar{1}$$

que al P_i.

§ 4.—Los multipletes (PD)

Los términos triples P_i y P'_i se combinan con términos quíntuples, que designaremos de un modo general por D. La estructura de estas combinaciones es fundamentalmente la misma que en la combinación $(p_i\, d_i)$ del § 2. Esta combinación está integrada por nueve líneas, y como se ve en la igualdad (I), § 2, podemos considerarlas agrupadas en $3 + 3 + 3$ componentes o en $1 + 2 + 3 + 2 + 1$ componentes. Sin embargo, siendo $j = 1, 0, \bar{1}$ los números de cuantos internos que corresponden a P_i y a P'_i, para explicar la estructura de estos grupos es preciso atribuir a los términos D_1, D_2, D_3, D_4 y D_5 los números de cuantos internos $j = 2, 1, 0, \bar{1}, \bar{2}$, respectivamente, y así, análogamente al esquema D del § 2, se obtendrá:

Esquema *E*

$$\begin{array}{lll} n=2 & \mathrm{P} & j = 1\ \ 0\ \ 1 \\ & & \ \ /|\times|\times|\backslash \\ 3 & \mathrm{D} & 2\ \ 1\ \ 0\ \ \bar{1}\ \ \bar{2} \end{array}$$

Nótese que la sucesión relativa en el número de cuantos internos es la misma para los términos P y D que para los p y d, pero los valores absolutos están rebajados en una unidad (de acuerdo con las normas para las j y 0 establecidas y que deben ser conservadas).

De hecho, estos valores de los cuantos disminuídos en una unidad se obtienen como consecuencia necesaria de las consideraciones de este § y el que precede.

Catalán encuentra seis multipletes de tipo (PD), que van a continuación. En ellos, P y P′ representan los mismos términos que en el § anterior, P^x y P^y dos nuevos términos triples y D y D′ dos términos quíntuples, cuyas respectivas separaciones son:

$$\begin{array}{lllll} D' : \Delta\nu = & 4{,}8; & 3{,}5; & 2{,}6; & 1{,}4; \\ D : \Delta\nu = & 229{,}7; & 169{,}6; & 116{,}9; & 68{,}6. \end{array}$$

Multipletes de tipo (PD)

λ =	4455 a	4462	Denominación	P'D'
» =	8740 »	8671	»	PD'
» =	5341 »	5538	»	DP
» =	12990 »	13997	»	DP'
» =	3578 »	3630	»	DP^x
» =	3044 »	3082	»	DP^y

Las denominaciones DP, DP', DP^x, DP^y significan que en esos multipletes el término D es mayor que el P, y por consiguiente, de modo contrario a lo que sucede en los otros multipletes, D es el estado final y P el inicial.

Entre los términos D y D', por una parte, y *d* por otra, existe una contraposición muy interesante, y es que los niveles d_i están dispuestos de tal modo, que el nivel *más alto* (el de término de menor valor numérico) lleva el número *mayor* de cuantos internos ($j = 3$) y j va tomando valores sucesivos decrecientes hacia abajo (ver fig. 2.ª). Por el contrario, los niveles D y D' están invertidos de tal modo, que el mayor número de cuantos internos ($j = 2$) corresponde al nivel inferior (el término de mayor valor numérico) y j va tomando valores sucesivos decrecientes hacia arriba. De este modo las combinaciones observadas entran perfectamente dentro del principio de selección. En la fig. 3.ª se ha representado cualitativamente la combinación (PD').

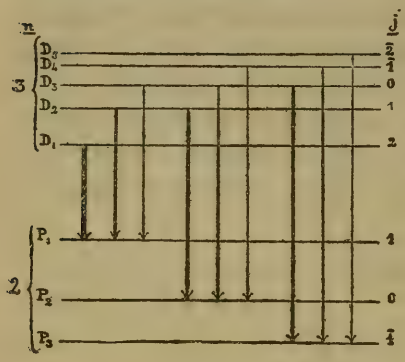


Fig. 3.ª

En lo sucesivo llamaremos a los términos análogos a *d* términos directos *regulares*, y a los análogos a D y D', términos *invertidos*. Los P^x y P^y son invertidos, y en cambio, los *p*, P y P' del manganeso son directos, lo mismo que en los alcalino-térreos y alcalinos. El único caso que hasta ahora se conocía de término invertido era el *b* del cesio.

Para poder explicar la posición establecida por Meissner de los satélites respecto de la raya principal del grupo de Bergmann, debemos atribuir al más alto de los niveles de ν el menor de los números de cuantos internos ($j = 3$) y el mayor de éstos ($j = 4$) al más bajo.

El hecho de que las diferencias de nivel $\Delta\nu$ decrezcan al hacerlo j, tanto

en los niveles directos como en los invertidos, demuestra que la afirmación de la existencia de dos clases de niveles no ha sido arbitrariamente hecha con el objeto de explicar las combinaciones observadas. Así también para los términos invertidos D y D′ se verifica que $D_1D_2 > D_2D_3$ ... como para los directos *d*, P y *p*. No es preciso saber, pues, los números de cuantos internos para conocer si un término es directo o invertido. Basta para esto ordenar sus diferentes valores en una serie, de tal modo, que las diferencias $\Delta\nu$ vayan disminuyendo, y entonces a este término se le considera directo si sus valores numéricos crecen en esa misma sucesión, e invertido si disminuyen.

Debemos añadir que en todos estos multipletes se cumple de un modo general nuestra regla de las intensidades dada en el § 1,*b*. La línea más intensa es siempre la que corresponde a la transición de $j = 2$ a $j = 1$ por consiguiente, a una variación paralela a la del número de cuantos azimutales de $n = 3$ a $n = 2$. En la figura 2.ª se ha hecho notar esta circunstancia, señalando por líneas gruesas las uniones correspondientes.

§ 5.—Los multipletes (DD′)

Vamos a tratar ahora de grupos de líneas análogos a los que resultaron de las combinaciones (*dd′*) en el § 1,*c*. En ellos el término D es quíntuple. El esquema *F* que va a continuación representa estas combinaciones, y como se ve, no es ni más ni menos que una extensión del esquema *C* del § 1:

Esquema *F*

$$\begin{array}{rcl} n=3 & \mathrm{D} & j = 2\ \ 1\ \ \bar{0}\ \ \bar{1}\ \ 2 \\ & & \quad\ \ |\times|\times|\times|\times| \\ 3 & \mathrm{D'} & \quad\ \ 2\ \ 1\ \ 0\ \ \bar{1}\ \ \bar{2} \end{array}$$

El grupo está integrado por 13 líneas, que ordenadas en grupos, bien desde un término, bien desde el otro, resultan formadas por

$$2 + 3 + 3 + 3 + 2 \text{ componentes.}$$

En este caso, el número de cuantos *n* no varía y deben ser, por tanto, más intensas las líneas en las cuales la variación de *j* es nula. Así, en efecto, ocurre en la realidad.

Catalán encuentra dos grupos de esta clase, que son:

$\lambda = 4018$ a 4083	Denominación	$DD^{\varkappa}$
$\lambda = 3207$ a 3260	»	DD^{ν}

En ellos D representa el mismo término invertido, que aparece en el § anterior más separado; los términos D^x y D^ν, también invertidos, son nuevos, y las diferencias entre sus respectivos valores son:

$$\Delta^x : \Delta\nu = 143{,}2;\quad 121{,}1;\quad 89{,}8;\quad 55{,}1;$$
$$\Delta^\nu : \Delta\nu = 58{,}0;\quad 44{,}9;\quad 30{,}1;\quad 17{,}1.$$

§ 6.—El multiplete (DB)

El grupo más complicado que *Catalán* ha ordenado en el espectro del Mn está constituído por 15 líneas situadas entre λ3777 y λ3844. Estas 15 líneas pueden ser agrupadas de dos modos diferentes, análogamente a como se hizo en la igualdad (II) del § 2, bien se les considere desde el punto de vista de uno de los términos o desde el otro. Así resultan ó 5 tripletes o una sucesión de 1 + 2 + 3 + 3 + 3 + 2 + 1 componentes. El grupo en su totalidad, como *Catalán* indica, resulta de la combinación de un término quíntuple con un término séptuple. El término quíntuple es el que hemos designado anteriormente con D, y como conocemos el número de cuantos internos que corresponden a cada uno de sus niveles del modo precedentemente dicho, quedan rigurosamente determinados los números de cuantos internos que corresponden al término séptuple, si hemos de atenernos a la índole de numeración aceptada hasta aquí. Tampoco puede ser dudoso el número de cuantos azimutales del término séptuple por el principio de selección; con un término D ($n = 3$) sólo pueden combinarse términos P($n = 2$) o B($n = 4$), y como no es probable que exista un término P séptuple, hemos de convenir en que el término séptuple debe ser un término B. Adoptado esto último, obtenemos para este multiplete un esquema *G* que en esencia (prescindiendo de la disminución de todos los números internos de cuantos en una unidad) es la reproducción de las dos últimas casillas del esquema D del § 2.

Esquema *G*

$$\begin{array}{lll} n = 3 & \mathrm{D} & j = 2\ \ 1\ \ \bar{0}\ \ \bar{1}\ \ 2 \\ & & \ \ /|\times|\times|\times|\times|\backslash \\ 4 & \mathrm{B} & \ \ 3\ \ 2\ \ 1\ \ 0\ \ \bar{1}\ \ \bar{2}\ \ \bar{3} \end{array}$$

El término B, de igual modo que el D, es un término invertido. Los valores de sus diferencias son:

$$\Delta\nu = 115{,}3;\quad 95{,}5;\quad 71{,}4;\quad 49{,}0;\quad 28{,}5;\quad 9{,}8$$

y resultan un poco extraordinarias para un término B. No obstante, desde el punto de vista sistemático, la afirmación de que ese término séptuple sea de tipo B parece necesaria.

Es en todo caso muy notable el hecho de que el grupo tan complicado de 15 líneas puede considerarse, hasta cierto punto de un modo natural, como la coronación de todas las estructuras conocidas desde los alcalino-térreos (véase esquema *D*).

§ 7.—Otros espectros

En el espectro de chispa del manganeso también hace ver *Catalán* que aparecen multipletes de tipo (P D). El Mn^+, en aparente contradicción con el principio espectroscópico de desplazamiento, presenta un espectro del mismo carácter que el manganeso neutro. Esto depende de su situación en el sistema periódico (en el lugar inmediato anterior al grupo del hierro donde ocurre la transformación del piso de 8 en el de 18 electrones). Por la relación general de alternancia entre dobletes y tripletes, debe estar formado el espectro de chispa del manganeso por tripletes y el de arco por dobletes, de modo que no es el Mn^+ la excepción, sino el Mn neutro.

El espectro del Cr debe ser de carácter análogo al del Mn^+, según el principio de corrimiento, y así de hecho ocurre según muestra *Catalán*, dando a conocer un multiplete de tipo (PD) en λ 5300. Además da a conocer otros dos de tipos parcialmente análogos a los tipos (DD′) y (DB); el primero situado hacia $\lambda = 3900$ y el segundo hacia $\lambda = 4350$.

El multiplete (DD′) en $\lambda = 3900$, según *Catalán*, no está compuesto como los multipletes que hemos citado en el manganeso por 13 líneas, sino que lo está por 11. Pero *Catalán* hace notar que la línea $\lambda = 3916{,}26$, $\nu = 25534{,}6$ por sus propiedades térmicas puede pertenecer al grupo. Nosotros confirmamos esto formando la $\Delta\nu$ para el término D y para el D′ después de haber introducido dicha línea.

$$D : \Delta\nu = \mathbf{212{,}6;\quad 167{,}7;\quad 116{,}9;\quad 59{,}7;}$$
$$D' : \Delta\nu = \mathbf{144{,}6;\quad 129{,}3;\quad 118{,}4;\quad 78{,}7.}$$

La última separación introducida por nosotros, **78,7** = 25613,3—25534,6, cae perfectamente dentro de la variación general de las $\Delta\nu$, y de este modo el multiplete anteriormente nombrado queda completado por la adición de la línea $\lambda = 3916{,}26$, y resulta formado por 2 + 3 + 3 + 3 + 1 compo-

nentes, mientras que los multipletes mencionados en el manganeso lo estaban por

$$2+3+3+3+2 \text{ componentes.}$$

¿De dónde proviene el que en los multipletes del cromo falte una componente? Indudablemente lo que ocurre es que para él es aplicable la regla de que la transición $0 \rightarrow 0$ no tiene existencia real. Por consiguiente, podremos escribir el esquema del siguiente modo:

Esquema *H*

$$\begin{array}{lll} n=3 & \mathrm{D} & j=4\ \ 3\ \ 2\ \ 1\ \ 0 \\ & & \ \ |\times|\times|\times|\times| \\ 3 & \mathrm{D}' & j=4\ \ 3\ \ 2\ \ 1\ \ 0 \end{array}$$

en el cual figuran los números de cuantos internos del cromo sin incertidumbre ninguna en cuanto a sus valores absolutos. La transición $0 \rightarrow 0$ es irreal, y por eso figura en el esquema como línea de puntos; su número de ondas no corresponde a ninguna línea, sino que ha sido calculado de la transición $1 \rightarrow 0$, $\nu = 25673{,}0$ (véase *Catalán*) y $\nu = 25534{,}6$ (véase nuestra adición anterior) y de la $\Delta\nu$ dada anteriormente.

$$25673{,}0 - \mathbf{78{,}7} = 25534{,}6 + \mathbf{59.7} = 25594.3.$$

Nuestro esquema *H* nos da los valores de las diferencias e intensidades de este multiplete.

Vamos ahora a explicar el multiplete (DB) que se halla en $\lambda = 4350$. Está formado por

$$1+2+3+3+3=12 \text{ componentes,}$$

y se forma de la combinación del término quíntuple D, anteriormente nombrado, con un término quíntuple B, según el esquema siguiente:

Esquema *I*

$$\begin{array}{ll} \mathrm{D} & j=\ \ 4\ \ 3\ \ 2\ \ 1\ \ 0 \\ & \ \ /|\times|\times|\times|/ \\ \mathrm{B} & j=5\ \ 4\ \ 3\ \ 2\ \ 1 \end{array}$$

El por qué el término B en el cromo es quíntuple, mientras que el del manganeso es séptuple, será razonado en el último párrafo.

Sobre la estructura del espectro del escandio y sus números de cuantos internos publicará en breve *Catalán* un trabajo dando a conocer los resultados que deduce de sus medidas.

§ 8.—Sobre la normalización absoluta del número de cuantos internos

Los espectros del Mn y del Cr, juntamente con los de los alcalinotérreos, permiten presumir una regla general, según me ha comunicado *Heisenberg*. Esta regla es la siguiente: El número de niveles en los términos S, P, D... o en los *s*, *p*, *d*, aumenta al principio como la serie de los números impares 1, 3, 5...; pero desde un cierto término en adelante, término que se caracteriza por la aparición de $j = 0$, comienza la permanencia de la multiplicidad (§ 1). Para esta regla existe una explicación sencilla, aunque tal vez demasiado formal.

Admitamos que el número de cuantos internos j significa el momento total de impulsión del átomo excitado, y que se componga del momento de impulsión j_0 del átomo no excitado y del momento j_1 de la excitación. Admitamos además que éste último sea en los términos S, P, D... (o *s*, *p*, *d*...), respectivamente igual a 0, 1, 2... El mayor valor de j corresponderá evidentemente a la suma $j_0 + j_1$ cuando ambos momentos tienen el mismo signo y el menor valor a la diferencia $|j_0 - j_1|$ cuando tengan sentidos contrarios. Entre esos valores extremos son posibles todos los demás valores enteros intermedios.

Éstos se forman por composición vectorial de j_0 y j_1, que habrán de estar en tal dirección uno respecto del otro, que el resultado de la adición de esos vectores sea un número entero. El número total de niveles así obtenidos es evidentemente

$$j_0 + j_1 - |j_0 - j_1| + 1 = \begin{cases} 2j_1 + 1 & \text{para } j_1 < j_0 \\ 2j_0 + 1 & \text{»} \quad j_1 > j_0 \end{cases}$$

por consiguiente, en realidad es siempre un número impar; en el primer caso, un número de la serie 1, 3, 5...; en el segundo caso, un número impar independiente de j_1 y permanente.

Por ejemplo: en el caso de los términos D del cromo, tendremos

$$j_0 + j_1 = 4, \quad j_0 - j_1 = 0;$$

por consiguiente,

$$j_0 = 2, \quad j_1 = 2.$$

Para los valores intermedios $j = 3, 2, 1$, la situación relativa de j_0 y j_1, según demuestra su construcción elemental, está determinada uní-

vocamente; por ejemplo: para el caso en que el vector suma sea $j = 2$ j_1, j_0 y j forman un triángulo equilátero.

Pasemos ahora al término inmediato superior, al cual hemos designado término B. Ahora j_0 es otra vez igual a 2, mientras que j_1 es una unidad mayor, 3. Entonces para el mayor y el menor valor, respectivamente, tendremos

$$j_0 + j_1 = 2 + 3 = 5, \quad |j_0 - j_1| = |2 - 3| = 1,$$

que es lo que exige nuestro esquema K.

Si introducimos también los términos inferiores o superiores, respecti, vamente, que llamaremos S y P, o X, obtenemos el siguiente esquema de conjunto de los términos del Cr:

Esquema *K*

S	$i = 2$	N = 1
P	3 2 1	3
D	4 3 2 1 0	5
B	5 4 3 2 1	5
X	6 5 4 3 2	5

El número N aquí indica el número de niveles de cada término. En general, las permanencias de las multiplicidades se cumplen desde aquel término en el cual la serie de los cuantos internos termina con cero. Para estos términos se tiene, por consiguiente, $j_0 - j_1$, y para los términos siguientes $|j_1 - j_0|$, va aumentando de unidad en unidad. En el caso de los términos de los alcalino-térreos se tiene evidentemente $j_0 = 1$. La permanencia de la multiplicidad comienza aquí ya en el término p. Nuestro esquema K entonces se transforma en el sentido del esquema A de la página 332. Por otra parte, en los términos sencillos S, P, D de los alcalino-térreos tenemos $j_0 = 0$, y aquí el número de niveles del término S ya es permanente, $j_0 = 1$. En este caso, como en general el término s se diferencia del S en que j_0 es una unidad mayor en aquél que en éste.

Finalmente, en el espectro del manganeso se deduce de la presencia de $j = -3$ en el esquema G que $j_0 \geqq 3$; por consiguiente, aquí se alcanza la permanencia de la multiplicidad en el término B. Todos los valores de j de nuestros esquemas E, F, G, así como D, aumentan en la misma cantidad $j_0 \geqq 3$. La transición designada anteriormente con $0 \rightarrow 0$, significa en realidad transición de $j_0 \rightarrow j_0$ y, por consiguiente, no está prohibida.

Es de gran interés la cuestión relativa a la dependencia del momento del impulso j_0 respecto del momento paramagnético del átomo correspon-

diente. Sería de esperar que j_0 diese directamente el número de los magnetones de Bohr que hay que atribuir a dicho átomo cuando está sin excitar. En el cromo este número debiera ser 2 y en el Mn $\geqq 3$. Las medidas de Cabrera y otros se refieren a los iones bi y trivalentes de Cr y Mn, pero no a los átomos neutros. Si fuera lícito pasar, mediante una curva de Kossel (1), de los iones a los átomos neutros, sería de esperar que el número de los magnetones del manganeso fuese menor que el del cromo, lo cual contradice nuestro resultado referente al momento del impulso j_0. Sin embargo, y por diferentes razones, toda esta cuestión es aún obscura.

---

(1) *Ann. d. Phys.*, **49**, 261 (1916).

El paramagnetismo y la estructura del átomo

por

B. Cabrera

(Presentado en la sesión del 8 de febrero de 1922)

1. El estudio de las propiedades magnéticas de los elementos químicos está llamado a jugar un papel importante en la determinación de la estructura atómica, así como en la investigación del mecanismo por el cual los átomos se unen en la molécula. Los interesantes resultados de Pascal para el diamagnetismo de los compuestos orgánicos, y aun de varias series de los inorgánicos, son una muestra del poderoso recurso que este método es para el problema indicado. En esta misma dirección el interés será mucho mayor cuando se haya logrado interpretar teóricamente, desde el punto de vista de la organización electrónica del átomo, las constantes funcionales λ de Pascal.

El paramagnetismo no será menos fecundo, como ya ha sido reconocido por diferentes sabios (en particular por Ladenburg (1), Langmuir (2) y Bohr (3), que han fijado su atención en que dicha propiedad está localizada en determinados lugares de la serie periódica. Desgraciadamente, estamos muy al principio en el acopio de las leyes experimentales; pero aun así, se pueden ya deducir ciertas importantes indicaciones referentes a la solución de algunos problemas de la estructura atómica, que forman el objeto de la presente Memoria. Las dificultades que se oponen a un rápido progreso en este orden de investigaciones experimentales tienen doble origen: el paramagnetismo hemos dicho ya que no es una propiedad general de la materia, como ocurre con el diamagnetismo, sino que se presenta sólo en ciertos grupos de elementos, y en cada uno de ellos es fun-

---

(1) *Naturwissenschaften* **8**, 5 (1920); *ZS. f. Elektroch.* **26**, 262 (1920).
(2) *Jour. Am. Chem. Soc.* **41**, 868 (1919).
(3) *ZS. f. Physik.* **9**, 1 (1922).

ción de la clase de compuestos en que el átomo figura y de las alteraciones de orden químico que éstos experimentan. Pero, además de ser escasos los resultados definitivos que poseemos respecto de este asunto, son poco conocidos, por lo cual creemos útil comenzar haciendo un examen crítico de la constante magnética de los elementos al estado de cationes, porque es entonces cuando los átomos ofrecen su momento máximo.

I

2. Es bien conocido que el paramagnetismo es una de las propiedades que distinguen a los elementos que forman las familias naturales cuyos núcleos son las triadas de la columna VIII de la clasificación de Mendelejeff, así como los llamados elementos de las tierras escasas. Existen casos de paramagnetismo fuera de estas familias, como los metales alcalinos o el O en ciertos compuestos; pero les dejaremos sistemáticamente a un lado, porque creemos no se podrá interpretar su existencia hasta que poseamos una teoría clara del origen de esta propiedad.

Las tierras raras forman la familia en que el paramagnetismo es más intenso; pero la poca abundancia de estos elementos y la dificultad de obtenerles suficientemente puros hacen que tengamos aún pocos datos relativos a ellos. Las medidas más antiguas que merecen confianza, al menos desde el punto de vista cualitativo, se deben a Urbain y Jantsch (3′), quienes descubrieron la existencia de dos grupos bien definidos, en cada uno de los cuales el momento magnético crece, pasa por un máximo y disminuye luego. Siguen en orden de tiempo las determinaciones más precisas de F. H. Williams (4), realizadas en cuerpos muy puros, que han servido a Hopkins para la determinación de sus pesos atómicos. Estos son los únicos resultados que permiten con relativa seguridad el cálculo del momento atómico. Aun existe otra serie de medidas cualitativamente concordantes con las precedentes, realizada por Wedekind (5).

En atención a la magnitud de la constante magnética se pueden ordenar sucesivamente, a continuación de las tierras escasas, las familias del Fe, Pd y Pt. La primera comprende, sin ninguna duda, los elementos mejor conocidos desde este punto de vista, en tanto de las dos restantes poseemos noticias muy escasas. Por esta razón nos ocuparemos de aquélla de

---

(3′) *C. R.* **147,** 1286.
(4) *Phys. Rev.* **12,** 158 (1918); **14,** 348 (1919).
(5) *Chem. Ber.* **54** [B] 253 (1921)

modo casi exclusivo, circunstancia que felizmente no limita el interés de nuestros puntos de vista en atención a que, comprendiendo los átomos paramagnéticos más simples, ofrecen las mejores posibilidades para localizar el momento en su seno.

3. Siguiendo el orden de los números atómicos, es el Cr el primer elemento de la familia del Fe que ha sido estudiado seriamente, tanto en forma de $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ como de $Cr^{\cdot\cdot}$. Es bien conocida la tendencia del primero a formar complejos con ciertas moléculas orgánicas, con el agua y con los aniones; pero así de las medidas realizadas en este Laboratorio (6), como de una discusión atenta de las hechas por E. Rosenbohm (7) en complejos preparados en el Laboratorio de Werner, se deduce que la influencia de los grupos atómicos unidos al $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ en virtud de su número de coordinación es casi siempre pequeña, aunque sí sensible, principalmente cuando del complejo forman parte unò o más OH'. Si se eliminan estas influencias, el momento magnético del $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, tanto en las sales disueltas como en las sólidas, es de 19,0 magnetones de Weiss.

Para el $Cr^{\cdot\cdot}$ en disolución, extremando todas las precauciones para evitar la oxidación, Cabrera y Piña (8) han demostrado que el valor de su momento es 24,0 magnetones. Este catión oxidado, haciendo barbotear el O_2 por la disolución, produce el catión complejo $(Cr\text{-}O\text{-}Cr)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ en el cual el momento de cada Cr no puede afirmarse que sea entero, pues las disoluciones dan un número fraccionario inferior a 19,0. No podemos afirmar que este número fraccionario corresponda a dicho catión, porque es seguro que las disoluciones contienen siempre $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ en libertad; pero en todo caso es inferior a dicho entero.

4. Al Cr sigue el Mn, cuyo único ión susceptible de fácil estudio es el $Mn^{\cdot\cdot}$, pues el $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ no tiene estabilidad suficiente. Hemos estudiado

---

(6) B. Cabrera y Marquina. *An. Fís. Quím.* **15**, 199: *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **33** (1917).

J. Baltá: *An. Fís. Quím.* **16**, 467; *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **44** (1918).

(7) *ZS. f. phys. Chem.* **93**, 693. En este trabajo se ha cuidado escrupulosamente la purificación de los cuerpos, pero el método de medida usado es poco sensible, y los cálculos se han realizado empleando como constante del agua un número inadmisible. También se ha prescindido de la corrección por diamagnetismo de los átomos unidos al elemento paramagnético. Todas las aluciones que se hacen a los resultados de este trabajo se refieren a los números obtenidos recalculando las constantes para efectuar las correcciones correspondientes.

(8) B. Cabrera y S. Piña: *An. Fís. Quím.* **17**, 149; *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **55** (1919).

con la colaboración de Moles y Marquina (9) las disoluciones del cloruro, nitrato y sulfato, obteniendo en todos los casos un momento fraccionario, que en el Cl_2Mn llega a 29,43 y en el SO_4Mn y el $(NO_3)_2Mn$ es 29,33. En estado sólido, K. Onnes y Oosterhuis (10) obtuvieron para los cristales bien definidos SO_4Mn, $4H_2O$ 29,2 y de las medidas de G. Foex (11) sobre un solo cristal se deduce para el coeficiente medio, que obedece a la ley de Curie, 29,06. En el sulfato anhidro suceptible de ser preparado con toda precisión, Honda y Soné (12) obtienen valores para χ, de los cuales se deduce para el momento del catión 29,0 (13) y las medidas más precisas de P. Theodórides (14) dan 29,04. Al contrario, el Cl_2Mn anhidro conduce a valores discordantes a Honda, e Ishiwara (27,3) (15) y P. Theodórides (14) (28,45), pero es necesario señalar que la preparación del cloruro no es tan sencilla como la del sulfato. De experimentos realizados para deshidratar el cloruro en condiciones comparables a las de Theodórides, hemos deducido que es muy probable que sus muestras de cloruro estuviesen parcialmente descompuestas. Por consecuencia, es seguro que el ión $Mn^{\cdot\cdot}$ posee un momento igual a 29,0 magnetones. Los números más elevados obtenidos de las disoluciones deben proceder de la formación de cationes complejos, como sugiere el valor más elevado del cloruro y el hecho de que G. Foex señala una variación irregular con el tiempo en estas disoluciones.

5. Después del Mn viene el Fe, que ha podido ser estudiado en las dos formas $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Fe^{\cdot\cdot}$. El primer catión fué sometido por B. Cabrera y E. Moles (16) a un análisis cuidadoso, del cual se deduce que evitando la hidrolisis, cuya acción deprimente sobre el paramagnetismo fué ya señalada por Wiedemann, el momento magnético tiene el valor 29,0 sea cual fuere la sal disuelta y su concentración. Este resultado ha sido confirmado por medidas en las sales sólidas: para el $[(SO_4)_3Fe_2, SO_4(NH_4)_2, 24H_2O]$ (29,15), por K. Onnes y Oosterhuis (17); y en esta misma sal anhidra

---

(9) *An. Fís. Quím.* **13,** 256; *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **14** (1915).

(10) *Comm. Lab. Leiden;* **132** e (1913). *Proc. Amsterdam,* **15,** 322.

(11) *Ann. de Phys.* **16,** 174 (1921).

(12) *The Sc. Rep.* Tôhoku **3,** 139 (1914).

(13) B. Cabrera: *An. Fís. Quím.* **16,** 436; *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, número **43** (1918).

(14) *J. de Phys.* **6,** 1 (1922); *Arch. Gèn. 5ème pér.* **3,** 5 y 137 (1921).

(15) *The Sc. Rep.* Tôhoku, **3,** 303 (1914); **4,** 215 (1915), y también (13).

(16) *An. Fís. Quím.*, **13,** 256; *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **11** (1915) *J. Chim. phy.*, **16,** 11 (1918).

(17) *Comm. Lab. Leiden,* núm. **139** e (1914); *Proc. Amsterdam,* **16,** 917.

el (28,9), [Cl_3Fe,2 ($ClNH_4$), H_2O] (29,0), el $(SO_4)_3Fe_2$ (28,9) y el Cl_3Fe (28,7) por Honda e Ishiwara (15), y en el $(SO_4)_3Fe_2$ (28,97 y 28,93), por P. Theodórides (14).

El catión $Fe^{\cdot\cdot}$ ha ofrecido mayores dificultades. P. Weiss y mademoiselle Frankamp (18) lograron con el sulfato disuelto un momento atómico igual a 26,51, independiente de la concentración, cuando se agrega SO_4H_2; pero con la sal pura dicho coeficiente se muestra muy variable, resultado al cual llegaron también Cabrera y Moles (9). En el Cl_2Fe G. Foex (11) ha deducido de la variación de χ con la temperatura en tres disoluciones, números próximos a 26,5 y 26,0, indicando que las medidas no son muy precisas, y en el sulfato amoniacal puro, o agregando cuerpos extraños, encuentra diferentes momentos muy próximos a los números 26,0; 26,5; 27,0; 27,5; 28,5; 29,0. Sería bien difícil deducir de estos números uno para valor del momento del $Fe^{\cdot\cdot}$, si las medidas en las sales sólidas no dieran resultados más sencillos. En efecto: para el sulfato y el cloruro hidratado y anhidros de las medidas de Honda e Ishiwara (15) hemos deducido (13) que $n = 26{,}0$, en los límites de los errores experimentales; valor que confirma G. Foex (9) en el [SO_4Fe, $SO_4(NH_4)_2$, $6H_2O$] entre 200° y 300°, pues sus medidas conducen a $n = 25{,}97$. Por ello creemos debe adoptarse para el catión $Fe^{\cdot\cdot}$ el momento 26,0 magnetones, no olvidando la inestabilidad que caracteriza a este catión desde el punto de vista que nos interesa.

6. El cobalto forma también los dos cationes $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Co^{\cdot\cdot}$, pero el primero sólo es estable en los complejos que ha descubierto y estudiado principalmente Werner. Sus mismos preparados han sido estudiados magnéticamente por Rosebohm (7), y aunque su trabajo deja amplio margen a la crítica, sus valores recalculados es indudable que pueden dar una indicación sobre el comportamiento magnético de esta clase de cuerpos. Todos ellos son diamagnéticos, y si se calcula el momento del $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ mediante la ley de aditividad, que el propio Rosebohm comprueba, se encuentran los siguientes números de magnetones:

Cobaltihexamminas	1,74
Cobaltipentamminas	1,82
Cobaltitetramminas	2,00
Cobaltitriamminas	2,31
Cobaltitetrácidos	1,42
Cobaltihexácidos	1,10

Evidentemente se trata de un paramagnetismo residual, que además de-

(18) *Proc. Amsterdam*, **18**, 254 (1915).

pende de la constitución del complejo. Dentro de cada una de las clases anteriores las diferencias en el valor de n están dentro de los límites impuestos por el método utilizado, con independencia de la naturaleza de las moléculas, radicales o átomos unidos por valencias secundarias al $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, así como del otro ión que se une al complejo. En mi opinión, no debe concluirse de aquí que el $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ siempre tenga un momento tan bajo, pues esta diferencia con el $Co^{\cdot\cdot}$ resultaría completamente contraria al comportamiento de los $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Cr^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Fe^{\cdot\cdot}$ a que nos hemos referido antes.

Los resultados obtenidos para el $Co^{\cdot\cdot}$ son muy interesantes. Cabrera, Jimeno y Marquina (19) hallaron para el cloruro, el sulfato y el nitrato variaciones complejas con la concentración, que permiten una extrapolación muy clara hacia dos valores límites correspondientes a dilución infinita: uno de 24,0 magnetones, utilizando las concentraciones muy pequeñas, y el otro de 25,0 por extrapolación de la curva definida por las restantes. Trümpler (20) ha confirmado esta ley de variación de χ, pero además descubrió que en ciertas condiciones la susceptibilidad es independiente de la concentración, con un valor del cual se deduce para el momento atómico 24,55 magnetones, resultado este último confirmado recientemente por L. Brant (21) en el Cl_2Co.

Trümpler sugiere que el origen de estas diferencias debe buscarse en la forma de preparación de las disoluciones, opinión que creemos justa. Sin duda se producen reacciones en el seno del líquido, influídas de manera bien apreciable por la temperatura y el tiempo, de modo que las soluciones medidas se hallan frecuentemente en vías de transformación química, o en equilibrio con proporciones diferentes de los constituyentes. En todo caso, esto indica que el catión $Co^{\cdot\cdot}$ es capaz de modificaciones sensibles de su estructura, que hacen pensar en el caso del $Co^{\cdot\cdot\cdot}$, a que nos hemos referido antes, y confirman nuestra opinión relativa a la poca estabilidad que caracteriza al átomo de cobalto, más en su forma $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ que en la $Co^{\cdot\cdot}$.

Para determinar el verdadero momento del catión $Co^{\cdot\cdot}$ podemos utilizar las sales sólidas estudiadas desde este punto de vista por Honda e Ishiwara (15) y por P. Theodórides (14). De las primeras, nosotros (13) dedujimos que en el sulfato $n = 24{,}0$ y en el cloruro $n = 25{,}0$; pero el segundo halla para ambas sales $n = 25{,}0$, número que debe considerarse

---

(19) *An. Fís. Quím.* **14**, 357 (1916); *Trab. Lab. Inv. fís.* Madrid, núm. **27**.
(20) Thèse, Zurich (1917).
(21) *Phys. Rev.* **17**, 678 (1921).

característico del $Co^{\cdot\cdot}$, aunque con tendencia grande a disminuir por efecto de enlaces no electrolíticos con otros átomos.

7. El catión $Ni^{\cdot\cdot}$ ofrece una rigidez tan notable que todas (22) las medidas realizadas con garantías de precisión, lo mismo en sales disueltas que en estado sólido, conducen a 16,0 magnetones. Sólo Thodorides (14), entre 150° y 500°, encuentra 16,92. En cuanto a los complejos medidos por Rosebohm (7) conducen también al mismo número, salvo los no saturados, para los cuales el momento es 13,0. En todo caso podemos atribuir con toda certidumbre el momento 16,0 al $Ni^{\cdot\cdot}$.

8. El Cu en forma $Cu^{\cdot\cdot}$ ha sido estudiado por B. Cabrera y E. Moles (23), Mlle. Jacobsohn (24) y Cherbuliez (25) en solución. Los valores deducidos para el momento han sido en todos los casos fraccionarios; pero al mismo tiempo prueban estas medidas una influencia evidente de la concentración, en sentido tal, que autorizan a suponer un momento para el ión puro de 10,0 magnetones. No es ello extraño, porque son bien conocidas las complejidades que en estas disoluciones revelan los diferentes métodos físico-químicos, y a esto hay que agregar las medidas de Rosebohm (7) en complejos de este catión, para los cuales el momento se deprime hasta 9,1.

En estado sólido las únicas medidas realizadas hasta aquí se deben a Honda e Ishiwara (15), de las cuales hemos (13) recalculado el SO_4Cu y el Cl_2Cu. No son, ciertamente, de las más precisas de los físicos japoneses y conducen a los mismos números que las disoluciones (9,6). Es nuestra opinión que, aun con ciertas reservas, se puede caracterizar el $Cu^{\cdot\cdot}$ por $n = 10,0$.

En cuanto al $Cu^{\cdot}$ es completamente seguro que su momento es nulo.

De la discusión precedente debemos destacar dos resultados fundamentales:

1.° La realidad del magnetón de Weiss como máximo común divisor de los momentos atómicos de los iones simples, y

2.° La independencia del momento magnético de los iones del grado de disociación de la sal.

La interpretación teórica de aquel magnetón y su relación con el de-

---

(22) B. Cabrera, E. Moles y J. Guzmán: *An. Fís. Quím.* **12**, 121 (1914); *Trab. Lab. Inv. fís.*, Madrid, núm. **1**-II; *Arch. Gèn.*, **35**, 425, Weiss y Mlle. Bruins, *Proc., Amsterdam,* **18**, 246 (1915); L. S. Braut, *Phys. Rev.* **17**, 678 (1921).

(23) *An. Fís. Quím.* **12**, 373; *Trab. Lab. Inv. fís.*, Madrid, núm. **5** (1914); *Arch. Gèn.*, **40**, 284 (1915).

(24) Thèse, Zurich (1916).

(25) Thèse, Zurich (1917)

ducido de los postulados de Bohr no se vislumbra aún, pero los argumentos experimentales en favor de su existencia se acumulan por todas partes, lo mismo para el caso de los iones que para los metales ordinarios. Este problema queda al margen del presente trabajo, mientras la segunda ley es el verdadero fundamento de todo lo que sigue.

II

9. En el estado actual de nuestros conocimientos sobre la estructura de la materia, es evidente que el momento atómico debe ser producido por electrones que describen órbitas cerradas, circunstancia que condena todo modelo estático de organización atómica, como el de Lewis (25′)-Langmuir (25″). Así, el primer problema que se ofrece al investigar el origen del paramagnetismo es determinar la región del átomo en que se encuentran aquéllos, fijando la atención en los modelos del mismo que se conforman con los postulados fundamentales de Bohr (26). En efecto, a consecuencia de la confirmación que dichos postulados han recibido en la teoría de las series espectrales y de los rayos X, la del fenómeno que nos ocupa ha quedado libre de una de las principales dificultades con que tropezaba en la electrodinámica clásica: me refiero a la radiación de energía por los electrones en movimiento curvilíneo, incompatible con la permanencia del momento magnético de los átomos. Estos postulados pueden formularse en los siguientes términos:

I. Los electrones pueden describir una serie discontinua de órbitas estacionarias, regidas por las leyes de la Mecánica clásica (26′), pero durante cuyo movimiento no se produce radiación ninguna. Esta última acompaña al tránsito de un electrón de una a otra de estas órbitas, y la diferencia de energía entre ambas se emite en ondas monocromáticas de frecuencia tal que

$$h\nu = W_i - W_f,$$

donde $h = 6{,}55 \times 10^{-27}$ es la constante de Planck.

II. El momento de impulsión en las órbitas estacionarias es un múlti-

---

(25′) *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762 (1916).

(25″) Idem íd., **41**, 868 (1919).

(26) *Phil. Mag.*, **26**, 1, 476, 857 (1913).

(26′) Sommerfeld [*An. der Phys.* **51**, (1916)] ha generalizado el postulado admitiendo la aplicación del principio restringido de relatividad.

plo exacto de $\frac{h}{2\pi}$. Este postulado tiene también importancia desde el punto de vista magnético, pues de la noción de las corrientes de Ampère, juntamente con el campo creado por una carga en movimiento, se deduce que entre aquel momento y el magnético existe la relación $\frac{2mc}{e}$; de modo que este último viene expresado por

$$\vec{M} = \frac{e}{mc} \frac{h}{4\pi} = 93 \times 10^{-22},$$

que es justo cinco veces el magnetón de Weiss.

Los brillantes éxitos de la teoría de Bohr, sobre todo con los perfeccionamientos aportados por Sommerfeld, no dejan margen a la duda respecto a la validez de aquellos postulados; pero, además, desde el punto de vista que nos interesa, conviene señalar dos grupos de experimentos que vienen a ser una prueba de la realidad del magnetón de Bohr: el primero se debe a Einstein y de Haas (27), cuyos resultados han sido confirmados y perfeccionados por diversos físicos, del cual se deduce que el momento magnético es proporcional a un momento de impulsión atómico, resultando de este modo demostrado que las corrientes de Ampère son efectivamente partículas materiales en movimiento orbital. Sin embargo, debe señalarse que la relación numérica entre ambos momentos no es el número teórico $\frac{2mc}{e}$, que corresponde a un electrón único, sino su mitad, sin que hasta ahora se haya interpretado este hecho, aunque sí se ha señalado su posible relación con la llamada anomalía del efecto Zeeman.

El segundo grupo de experimentos se debe a O. Stern y W. Gerlach (28). Se funda en la cuantificación del ángulo qne el momento magnético de la órbita de un electrón forma con un campo $\vec{H}$. Si esta órbita se caracteriza por un solo cuanto de acción, aquel ángulo debe ser 0° o 180°. Una corriente de átomos, con un *corazón* rígido de momento nulo y un electrón separado que gravite a su alrededor, a modo de satélite, lanzada en un campo $\vec{H}$, cuya intensidad cambie de un lugar a otro, se bifurca de acuerdo con las leyes del electromagnetismo clásico: un

---

(27) *Verh. d. D. Phys. Ges.*, **17**, 152 (1915).

(28) *Zeitsch. f. Phys*, **9**, 353 (1922); **10**. La interpretación del momento magnético del átomo que damos arriba no coincide con la de O. Stern, pero la consideramos más de acuerdo con las propiedades que manifiesta.

	O	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O
1.er P		1. H															2. He
2.° P	2. He	3. Li	4. Be	5. B	6. C								6. C	7. N	8. O	9. Fl	10. Ne
3.° P	10. Ne	11. Na	12. Mg	13. Al	14. Si								14. Si	15. P	16. S	17. Cl	18. A
4.° P	18. A	19. K	20. Ca	21. Sc	22. Ti	23. V	24. Cr	25. Mn	26. Fe; 27. Co; 28. Ni	29. Cu	30. Zn	31. Ga	32. Ge	33. As	34. Se	35. Br	36. Kr
5.° P	36. Kr	37. Rb	38. Sr	39. Y	40. Zr	41. Nb	42. Mo	43. —	44. Ru; 45. Rh; 46. Pd	47. Ag	48. Cd	49. In	50. Sn	51. Sb	52. Te	53. I	54. X
6.° P	54. X	55. Cs	56. Ba	57. La	58. Ce	73. Ta	74. W	75. —	76. Os; 77. Ir; 78. Pt	79. Au	80. Hg	81. Tl	82. Pb	83. Bi	84. Po	85. —	86. Nt
7.° P	86. Nt	87. —	88. Ra	89. Ac	90. Th	91. Pa	92. U										

59. Pr; 60. Nd; 71. ; 62. Sm; 63. Eu; 64. Gd; 65. Tb; 66. Dy; 67. Ho; 68. Er; 69. Tu; 70. Yb; 71. Lu; 72.

brazo, constituído por los átomos cuyo eje magnético tiene el mismo sentido de $\vec{H}$, que son atraídos hacia las regiones en que el campo es más intenso; el otro, formado por átomos de eje opuesto a $\vec{H}$, que se mueven hacia donde éste es más débil. Si en condiciones convenientes se mide la divergencia de ambas corrientes, O. Stern ha demostrado que de ella puede deducirse el momento del átomo. *A priori*, las condiciones prescritas las llenan los elementos de la columna I de la clasificación periódidica, pues en todos ellos las series espectrales son análogas a las del hidrógeno. Gerlach y Stern escogieron la plata, confirmando cualitativamente el fenómeno, y aun cuantitativamente han llegado ya a la conclusión de que el valor del momento coincide con el deducido arriba (*magnetón* de Bohr) con un error menor del 10 por 100.

Que el corazón del átomo, que es el ión positivo monovalente, ha de tener un momento magnético nulo, es notorio teniendo en cuenta que tanto el elemento al estado metálico como sus sales son diamagnéticos, pues en uno y otro caso el átomo de Ag se reduce a dicho corazón.

Este resultado experimental, así como el aplastante cúmulo de particularidades de las series espectrales interpretadas por la teoría de Bohr-Sommerfeld, prueban que el magnetón de Bohr es una realidad física innegable. La experiencia impone igualmente el magnetón de Weiss, de diferente valor numérico. He aquí un conflicto cuya resolución nos escapa hoy, pero a la cual tenemos seguridad de que se llegará siguiendo el camino trazado en esta Memoria.

10. Volviendo al modelo atómico que ha de servir de base para la interpretación de las propiedades magnéticas, debemos distinguir en él dos regiones bien definidas, que han sido impuestas de modo definitivo por los trabajos de Rutherford (29): *el núcleo atómico*, donde se encuentra localizada la casi totalidad de la masa material y toda la carga positiva del átomo, y la *región cortical*, donde gravitan tantos electrones como son necesarios para neutralizar el átomo. Según los resultados de Moseley (30), este número, que representaremos por Z, es precisamente igual al que expresa el lugar ocupado por el elemento en la serie ordenada por sus propiedades físico-químicas. De otro modo, Z debe reemplazar al peso atómico en la clasificación periódica de los elementos.

El núcleo atómico no es un todo homogéneo, ni un conglomerado inorgánico de protones (unidades de carga eléctrica positiva con una masa igual a la del átomo de hidrógeno) y electrones, sino que posee una orga-

---

(29) *Phil. Mag.* **21**, 669 (1911).
(30) *Phil. Mag.* **26**, 1024 (1913); **27**, 703 (1914).

nización dinámica perfectamente definida, aunque hoy desconocida. En principio nada se opone a que tuviese un momento magnético diferente de cero, puesto que puede afirmarse que las cargas que lo integran se hallan en movimiento; pero de hecho no parece ser éste el caso, en atención a que las propiedades nucleares se caracterizan por su independencia absoluta de toda transformación físico-química que los elementos puedan sufrir, y es notorio que no es éste el carácter de las propiedades magnéticas conocidas, esencialmente variables con aquellas transformaciones.

El problema queda reducido a localizar el origen del momento en la región cortical. Para describir su organización debemos referirnos a la clasificación periódica, cuya forma más intuitiva en nuestro concepto es la reproducida en la página 357, debida a Werner, en sus líneas esenciales.

Según hemos dicho, cada átomo contiene un número de electrones igual a Z *(número atómico)* inscrito en el cuadro junto al símbolo del elemento. Estos electrones se van agregando progresivamente a medida que se avanza en el orden creciente de Z, y se distribuyen en varios grupos en número igual al de períodos de la clasificación que preceden al elemento que se considera. Estos grupos se caracterizan por la cantidad de energía cedida cuando un electrón viene a alojarse en cada uno de ellos desde el infinito, con velocidad inicial nula; o recíprocamente absorbida para separarle hasta una distancia infinita. Aplicando al átomo la teoría clásica de los sistemas kleperianos y suponiendo circulares todas las órbitas de los electrones, los referidos grupos deben formar estratos en el seno del átomo, de radio tanto menor cuanto más grande aquella cantidad de energía. Esto nos lleva a llamar *pisos* electrónicos a aquellos grupos.

La energía liberada o absorbida mientras se reintegra o separa un electrón de un piso determinado, viniendo de fuera del átomo o quedando en plena libertad, se pone en evidencia en los espectros de emisión y absorción de rayos X característicos de los diferentes elementos. El primero en forma de *límite* de una serie de estructura análoga a las luminosas, y el segundo como borde extremo perfectamente definido de una banda continua. Aquél sólo puede deducirse por el cálculo, mientras este último es directamente asequible a la observación. Así los pisos electrónicos se caracterizan por los distintos espectros de rayos X descubiertos por Barkla: el más profundo corresponde al K, el siguiente al L, el tercero al M y así sucesivamente. Esta misma notación se aplica a los pisos.

Por este camino se ha venido en conocimiento de que éstos contienen subgrupos de electrones, para los cuales el valor de la energía puesta en juego durante su adición o separación del átomo es diferente, puesto que la mayoría de los espectros de absorción contiene más de un borde. Sólo

el K es sencillo; en el L se reconocen tres, L_1, L_2, L_3; en el M parecen existir cinco, y así en los demás. Según esto, no es acertado caracterizar los pisos por los valores de la energía, como antes suponíamos; el verdadero índice de aquéllos es el *número total* (n) *de cuantos del electrón* en movimiento. Este número se distribuye de diversas maneras entre la impulsión azimutal y la radial, cambiando la forma de las órbitas, a cada una de las cuales corresponden valores ligeramente diferentes de la energía, según la mecánica relativista.

El número de cuantos asignados a cada uno de los pisos es: para K, $n = 1$; en L, $n = 2$; en M, $n = 3$...

Los elementos del primer período, H y He, contienen 1 y 2 electrones en K. Desde el Li hasta el Ne éstos se van agregando al piso L, que pasa desde tener un electrón a ocho. A partir del Na hasta el A se alojan en el M. En el K empieza a ocuparse el piso N; en el Rb, el O; en el Cs, el P, y en el elemento desconocido de número atómico 87, el Q.

Estos últimos cuatro metales alcalinos son el arranque de los períodos 4.°, 5.°, 6.° y 7.° de la clasificación periódica, y en ellos el alojamiento de los nuevos electrones, que se añaden al pasar de un elemento al siguiente, no se hace con la sencillez que en los tres primeros. En éstos siempre el nuevo electrón se agrega al piso más superficial, que de este modo ve aumentada progresivamente su carga desde 1 a 8. En los precitados las cosas ocurren de modo notoriamente más complicado, según he advertido.

Fijemos la atención en el 4.° P, que más directamente va a interesarnos en lo sucesivo. Hasta llegar al Ti las cosas ocurren como en los períodos anteriores. Así el K, Ca y Sc son elementos metálicos de valencia 1, 2 y 3, por ser éste el número de electrones que figuran en la superficie del átomo (aquí el piso N). Al llegar al Ti, el alojamiento posible del electrón en el átomo no es único. Existe el Ti tetravalente, aunque no siempre actúa como $Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ (el TiO_2 tiene carácter anfotérico), en el cual los cuatro electrones agregados desde el A lo son a la superficie del átomo; pero también funciona como $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$, y aun como $Ti^{\cdot\cdot}$, en cuyos casos uno o dos de aquellos electrones parecen haber penetrado más profundamente en el edificio atómico.

Sigue el V, en que la variabilidad de su valencia es mayor que en el Ti. Existe el V pentavalente, que siempre forma parte de aniones análogos a los correspondientes de los elementos de la columna Vb (N, P, As, Sb, Bi), en cuyo caso la superficie atómica contiene los cinco electrones que indica su posición en el período; pero también funciona como tetravalente guardando estrecha analogía con el Ti^{IV} y su mismo carácter anfotérico,

así como engendra los cationes $V^{\cdot\cdot\cdot}$ y $V^{\cdot\cdot}$ en cuyo orden crece el carácter positivo.

Este cambio progresivo de la función química con la valencia es ley también aplicable al Cr y al Mn. El primero forma los cationes $Cr^{\cdot\cdot}$ y $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, y engendra aniones cuando su valencia se eleva a seis (cromatos). En cuanto al Mn, forma los cationes $Mn^{\cdot\cdot}$ y $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$; existen compuestos en que es tetravalente (MnO_2), y como hexavalente y heptavalente forma los aniones $(MnO_4)''$ y $(MnO_4)'$.

Al Mn y el Cr sigue la triada Fe, Co y Ni, que forman cationes bivalentes y trivalentes; los primeros de estabilidad creciente desde el Fe al Ni, y los segundos en orden inverso. En cambio, los casos de valencia más alta, con tendencia a la formación de aniones, son mucho menos frecuentes que en los elementos anteriores. El caso de los aniones complejos con el CN ofrece dificultades a las que me referiré más adelante.

De todas suertes, la tendencia de los electrones a penetrar más profundamente en la organización atómica va creciendo desde el Ti, y ya en estos elementos es de tal modo marcada, que el $Ni^{\cdot\cdot\cdot}$ no es conocido.

Desde el Ni al Cu el nuevo electrón seguramente penetra también por bajo de la superficie, puesto que su valencia máxima corresponde al $Cu^{\cdot\cdot}$, y aun se forma el $Cu^{\cdot}$ que tiene un electrón superficial menos. Desde el Zn hasta el Kr los electrones vuelven a alojarse en la superficie del átomo.

Para el 5.° P, y también para aquella parte del 6.° P que está contenida en la parte principal del cuadro de la página 357, las cosas ocurren en forma perfectamente análoga que en el 4.° P. Pero entre el Ce y el Ta se intercala toda una serie de elementos, llamados de las tierras escasas, cuya valencia se conserva casi constantemente igual a tres y positiva, indicio de que también aquí los electrones penetran en el seno del átomo, y aun a mayor profundidad que en los casos antes señalados, puesto que la constancia de la valencia revela que los electrones en cuestión no están bastante próximos a la superficie para ser arrastrados hasta ella por acciones externas.

11. En todos estos casos de valencia múltiple, el número de electrones que busca alojamiento por bajo de la superficie atómica es igual a la diferencia entre el número de orden del elemento contado a partir del A y la valencia. Conviene advertir que la superficie a que me refiero aquí es la del átomo completo. En efecto, los electrones que intervienen en los enlaces interatómicos se separan completamente del átomo-catión cuando se trata de las valencias electrolíticas, de modo que la superficie en el sentido arriba definido queda vacía. Sólo se produce este caso cuando el

número de electrones superficiales es pequeño: a lo más, cuatro. Cuando es grande, los referidos enlaces se producen por electrones compartidos; esto es, que simultáneamente pertenecen a la superficie de dos átomos vecinos que en cierto modo se compenetran. Entonces la superficie del átomo, no sólo conserva la totalidad de los electrones que le son propios, sino que a ellos se agregan los compartidos aportados por los átomos que con él se combinan. El número de los que entonces se alojan en la superficie del átomo parece ser siempre igual a ocho, los cuales forman, sin duda, una configuración de gran estabilidad; acaso idéntica a la que es propia de los gases nobles. Contra esta identidad puede, sin embargo, argüirse que las órbitas de los repetidos electrones deben ser simétricas respecto de los dos átomos a que pertenecen simultáneamente (en el caso de los compuestos), mientras para los gases nobles sólo es necesaria la simetría relativa al núcleo.

No puedo insistir más sobre este interesante asunto sin alejarme demasiado del objeto de este trabajo. Sólo agregaré, en vista de futuros razonamientos, que las moléculas que pueden formarse por este género de enlaces, que llamaré *valencias internas*, pueden ser de tres clases: o el número de electrones compartidos necesarios para el enlace de los átomos agota justamente todos los que se alojan en la superficie de aquéllos, o deja algunos en exceso, o no son suficientes. En el primer caso, se forman moléculas neutras, como el O : C : O, el Mn : O, el O : Mn : O, y en general todos los óxidos metálicos. En el segundo, las moléculas tienen el carácter de cationes, como el $\left[\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H : N : H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}\right]$ y el cromilo. En el tercer grupo, que es el más numeroso, figuran todos los aniones compuestos: por ejemplo, los $(CrO_4)''$ $(MnO_4)''$ y $(MnO_4)'$, en los cuales el átomo metálico comparte con los cuatro oxígenos seis electrones para los dos primeros, y siete para el último. Como la saturación del enlace exige dos más en los dos primeros aniones y uno en el último, han de tomarlos del ambiente dando lugar a su carga eléctrica negativa. No creo necesario insistir mucho sobre el hecho de que, para el caso de los elementos que nos interesan por el momento, el número de electrones que han de considerarse como superficiales es variable, sin duda como consecuencia de las condiciones energéticas en que el compuesto se forme.

12. Volviendo al análisis que hacía de la organización del átomo, cabe preguntarse dónde se alojan los electrones que he dicho penetran en el seno del mismo.

La hipótesis más sencilla consiste en suponer que los pisos N, O, P, ... tienen una estructura más compleja que los K, L, M, hallándose divididos en subpisos. Así, en el caso de los períodos 4.° y 5.°, podrían existir dos de éstos, que respectivamente notaremos por N_1, N_2, y O_1, O_2; mientras en el 6.° sería menester un número mayor, en atención a la presencia de los elementos escasos. Tal hipótesis significa que los diversos pisos, una vez organizados en el período correspondiente, se conservan en toda la serie de los elementos que siguen. Tomando como ejemplo el Nt, la distribución de sus 86 electrones sería la siguiente:

Pisos.....	K	L	M	N	O	P
Electrones.....	2	8	8	18	18	32

Sin embargo, no parece esta constitución, que en definitiva es la propuesta por Langmuir (25), en buen acuerdo con la interpretación de ciertos fenómenos físico-químicos. Fundándose en el comportamiento químico de los elementos, Bury (31) encuentra preferible suponer que los electrones sumergidos en el átomo llegan hasta los pisos inferiores, de suerte que no siempre la organización definitiva de cualquiera de éstos, tal como aparece realizada en los elementos pesados (el Nt, por ejemplo), es la que se engendra durante la formación del período que le corresponde. Así, en vez de la distribución dada en el cuadro precedente para el Nt, Bury propone la siguiente:

Pisos.....	K	L	M	N	O	P
Electrones.....	2	8	18	32	18	8

Las distribuciones con 8 y 18 electrones en un piso las considera Bury más estables que las correspondientes a números próximos; y aun la primera como única posible cuando se trata de la superficie del átomo. Por ello en el A el piso M aparece completo con 8 electrones, y el que se agrega al pasar al potasio se aloja en el piso N. Pero en cuanto la carga de este último se eleva a tres, la capacidad de alojamiento de M aumenta, y progresivamente ve aumentada su carga hasta que en el Cu el número de electrones alcanza el valor 18, ya definitivo.

El piso N en el Kr tiene, como en los anteriores gases nobles, 8 electrones, pero desde el Nb hasta el Ag dicho número crece hasta 18 por el mismo proceso descrito para el M. Al mismo tiempo el O, que nació en el Rb, va enriqueciéndose hasta el X, para el cual su carga adquiere tam-

(31) *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1602 (1921).

bién el valor 8. Desde aquí hasta el Ce los nuevos electrones se alojan en el piso P, que empieza, y desde este elemento al último de las tierras escasas, penetran hasta el N, cuya capacidad de alojamiento pasa de 18 a 32. A esta mayor profundidad corresponde la fijeza más grande del carácter químico de estos elementos. Después de completado el piso N, aun siguen penetrando los electrones por bajo de la superficie para saturar el O, y sólo cuando éste alcanza sus 18 electrones en el Au, sigue el crecimiento de P.

13. Según decía, el esquema de Bury, precedentemente bosquejado, se funda en el comportamiento químico de los elementos. El estudio de los espectros de rayos X, y de los principios formulados para interpretar sus particularidades y la de los luminosos, ha permitido a Dauvillier (32) y Bohr (3) formular sendas hipótesis sobre la estructura atómica, que guardan analogía estrecha con la precedente, aunque de un detalle más fino, principalmente la de Bohr, que interesa describir.

En ella se suponen los electrones moviéndose en órbitas que se caracterizan por su mayor o menor excentricidad, definida por la relación entre el número total de cuantos de acción que caracterizan al piso y el de cuantos azimutales. Así, para representar cada tipo de órbitas, se puede usar el símbolo de Bohr, n_k, donde n es el número total de cuantos y k el de los azimutales. El primero tiene los valores 1, 2, 3, ... para los pisos K, L, M, ...; y el segundo es igual a n cuando la órbita es circular y tiene valores menores en orden descendente a medida que crece la excentricidad.

En el H y el He los electrones describen las únicas órbitas posibles: 1_1.

En el segundo período (Li-Na) el piso K contiene los mismos dos electrones de antes, en órbitas 1_1. Los restantes se alojan en el piso L describiendo órbitas que pueden ya ser de dos clases: 2_1 y 2_2. Las primeras son elípticas, de gran excentricidad, y penetran en su afelio a menor distancia del núcleo que las K; se organizan desde el Li al C, disponiéndose en definitiva con simetría tetraédrica alrededor del núcleo atómico. Las segundas son circulares, de menor radio que la distancia entre el núcleo y los electrones que describen las anteriores en las proximidades del perihelio. Se organizan entre el N y el Ne, adoptando en definitiva una disposición con igual simetría tetraédrica.

En el tercer período se repite el mismo proceso que en el segundo, en cuanto se refiere a los elementos contenidos en las columnas Ia-IVa, sin más que la naturaleza de las órbitas elípticas se define por 3_1. En los ele-

(32) *Jour. Phys. Radium.*, 3, 154 y 221 (1922).

mentos finales, Vb-O, las cosas ocurren también como en el segundo período, con la diferencia de ser órbitas elípticas, aunque menos excéntricas que las anteriores, pues su cuantificación es 3_2. Por esto, ni penetran tanto como las 3_1, ni tampoco alcanzan su alejamiento del núcleo; pero desde luego en su afelio profundizan más que las circulares del piso L, 2_2, de igual modo que las 3_1 se aproximan más que las 1_1.

De un modo general, todos los elementos contenidos en las columnas Ia-IVa se caracterizan porque los electrones en su piso superficial describen órbitas de máxima excentricidad, que penetran profundamente en el átomo aproximándose en su afelio al núcleo más que todas las otras, pero también son las que más se alejan de él. Por esto los electrones correspondientes se separan más fácilmente actuando como electrones de valencia. Sus características cuantistas son las que se indican en el siguiente cuadro:

PERÍODOS	2.º P	3.º P	4.º P	5.º P	6.º P	7.º P
Pisos.....	L	M	N	O	P	Q
C. de órb. en Ia — IV..	2	3	4	5	6	7
» en Vb — O.	2	3	4	5	6	?

En el otro extremo de la clasificación, en las columnas Vb-O, también existe una ley general a que obedecen los electrones adicionados a los elementos correspondientes. Son también órbitas elípticas pertenecientes al mismo piso que las primeras, pero menos excéntricas, de modo que ni se sumergen tanto en el átomo, ni escapan tan lejos del núcleo como ellas. Por eso no forman electrones de valencia, pero su simetría tiene tal tendencia a completarse, que los elementos correspondientes se apoderan con facilidad de nuevos electrones para completar el grupo, constituyendo los aniones respectivos.

He de advertir que cuando, en vez de formarse dichos aniones, los elementos tienden a unirse con otros átomos, como ocurre con los de las columnas Vb y VIb, se emplean en estos enlaces los mismos electrones del piso superficial a que me acabo de referir, pero seguramente no describen las órbitas indicadas, sino que han de moverse en otras completamente externas al átomo. Lo pienso así en atención al comportamiento magnético de algunos óxidos a que luego me referiré.

Fijemos la atención en el proceso de integración de los electrones que se adicionan al átomo en las columnas Va-IVb, particularmente para el 4.º P. Bohr piensa, como Bury, que en estos elementos los electrones tien-

den a penetrar en el piso M, correspondiente al período anterior, formando un nuevo grupo de órbitas cuantificadas en la forma 3_3 (por tanto, circulares), y además elevando el número de electrones de cada grupo de M de 4 a 6; con lo cual dicho se está que desaparece la simetría tetraédrica en la disposición de estas órbitas, adoptando otra trigonal. Bohr no da detalles sobre el proceso mismo de organización del sistema electrónico. Unicamente considera que durante él la estabilidad de las diversas estructuras posibles es pequeña, circunstancia que se manifiesta en la compleja conducta química de estos elementos, en la formación de iones coloreados (Ladenburg) y en la disimetría revelada por el paramagnetismo.

En los elementos de las mismas columnas para los períodos 5.º y 6.º, se repite el proceso descrito, sólo que el piso que se reorganiza en el primer caso, pasando de los grupos 4_1, 4_2, con 4 electrones, a los 4_1, 4_2, 4_3, con 6, es el N, y en el segundo el O, que de los grupos 5_1, 5_2, con los 4 electrones, pasa a los 5_1, 5_2, 5_3, con 6. Dicho se está que a esta semejanza orgánica responde una analogía de propiedades que es bien conocida.

Por último, en el grupo de las tierras escasas se produce esta reorganización en pisos más profundos del átomo. Se trata, en efecto, del piso N, en un período en el cual la superficie atómica la forma el P; y la reorganización consiste en la formación del grupo 4_4 simultáneamente con la elevación del número de electrones en cada grupo del piso de 6 a 8, al propio tiempo que la simetría de la distribución de las órbitas se reduce desde la trigonal a la axial.

[(*Agregado en abril de 1923.*) En un trabajo reciente de Bohr y Coster (32') se confirman las ideas precedentes por el estudio de los términos de los diversos espectros de rayos X, que representan las energías propias de los varios grupos de órbitas existentes en cada átomo. Trazando las curvas que tienen por ordenadas las $\sqrt{\frac{\nu}{R}}$ (ν, la frecuencia del término, y R, la constante de Rydberg) y por abscisas los números atómicos Z, se aprecia claramente una dislocación de dichas curvas en las regiones en que se produce la penetración de los electrones agregados por bajo de piso exterior. Esta dislocación es más sensible para los pisos más próximos a este último.]

14. Sea cual fuere la fuerza de los argumentos que abogan en favor de las estructuras atómicas descritas arriba; principalmente en cuanto a la localización de los electrones agregados al átomo entre el Ti y el Cu, así como en el caso de sus homólogos de los períodos 5.º y 6.º, y de las tie-

(32') *Z. S. f. Phys.*, **12**, 342 (1923).

rras escasas, conviene, al mejor juicio de la conducta magnética de dichos elementos, colocarnos un poco al margen de las teorías, limitándonos a considerar los electrones que se adicionan al átomo como pertenecientes a una sola clase, la N para el 4.º P, divididos en dos subgrupos: los N_2 que son los de valencia, indiscutiblemente pertenecientes al piso N, y los N_1 que penetran más profundamente, pero guardando una cierta posibilidad de ascender hasta la superficie. convirtiéndose en electrones N_2.

De la discusión de las propiedades magnéticas hecha más arriba, resulta claramente que el primero de estos grupos, el N_2, no participa en la producción del momento. En efecto: una de las leyes que dije resulta allí mejor establecida es la de *absoluta independencia del momento de los iones respecto del grado de disociación.*

Por otra parte, hay que desechar toda posible participación en este fenómeno de pisos organizados de un modo estable antes de llegar a los elementos ahora considerados. La regularidad de los espectros de rayos X mejor conocidos a lo largo de la serie de los elementos, es garantía de la estabilidad aludida, y por tanto, si alguna parte del momento procediera de ellos, se mantendría como propiedad común a todos los elementos, en vez de ser específica de ciertos grupos. Esto nos lleva a pensar que en la familia del hierro los electrones N_1 son responsables de su paramagnetismo.

Así circunscrito el problema, el cuadro adjunto da para los elementos del 4.º P los valores de N_1 y del momento atómico en magnetones Weiss para todos los iones en que este último es conocido.

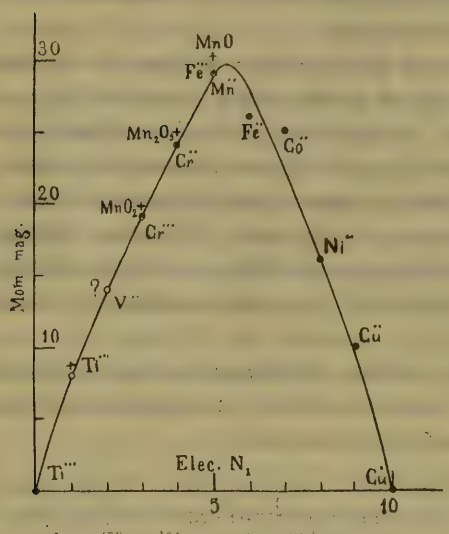
Ión :	$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$Cr^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot\cdot}$	$Co^{\cdot\cdot}$	$Ni^{\cdot\cdot\cdot}$	$Ni^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot}$
Elec. N_1.....	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8	9	10
Núm. mag...	19	24	?	29	29	26	?	25	?	16	10	0

Este cuadro, y mejor aún la figura construída con el número de electrones N_1 como abscisas y el de magnetones para las ordenadas, prueba claramente que este último es función de aquél, con lo cual se confirma plenamente nuestro anterior aserto.

Fué Kossel (33) quien primeramente señaló este hecho, apoyándose en las medidas magnéticas menos precisas de Liebknecht y Wills (34) y

(33) *Ann. der Phys.*, **49**, 260 (1916).
(34) *Ann. der Phys.*, **1**, 178 (1900).

en las de R. H. Weber (35). Utilizando las susceptibilidades atómicas obtenidas por estos físicos, reconoció que sus valores son idénticos para los iones $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Mn^{\cdot\cdot}$, y para los $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ y $Cr^{\cdot\cdot}$. La primera identidad resulta completamente confirmada por los números más precisos del cuadro precedente, y en cuanto a la segunda es muy probable, aunque no podemos aceptar el valor de 25,0 magnetones que Weber encuentra como momento común de estos iones. Kossel deduce del hecho señalado que el magnetismo atómico está definido por los electrones que actualmente existen en el ión; pero ya hemos dicho las razones en que nos fundamos para suponer que los electrones profundos no tienen intervención.



15. En la figura, los puntos corresponden a los momentos contenidos en el cuadro. Sólo hemos agregado el del origen, que merece la misma confianza que los restantes, pues tanto el tetracloruro de titanio como los aniones $(CrO_4)''$ y $(MnO_4)'$, en los cuales todos los electrones N_1 de cada elemento paramagnético deben compartirse con los átomos de O, dan un momento nulo o, al menos, más pequeño que el correspondiente al $Co^{\cdot\cdot\cdot}$ en los complejos. Es evidente la precisión con que la curva resulta definida: sólo los puntos relativos a los $Fe^{\cdot\cdot}$ y $Co^{\cdot\cdot}$ están claramente alejados de ella, pero se trata precisamente de los elementos sobre la variabilidad de cuyo número de magnetones insistí antes (§§ 5 y 6). De todos modos, podemos emplearla para prever los momentos que corresponderían a uno y dos electrones N_1, felizmente situados en la rama mejor definida de la gráfica, y sobre los cuales carecemos de información. Las medidas necesarias pueden realizarse en el $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ y el $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, para el primero, y el $Ti^{\cdot\cdot}$ y el $V^{\cdot\cdot\cdot}$, para el segundo caso, todos cuyos iones forman compuestos sencillos con los halógenos. Hoy sólo puede citarse la determinación de la

(35) *Ann. der Phys.*, **36**, 624 (1911).

susceptibilidad del Cl_3Ti, realizada por Wedekind y Hausknecht (36), de cuyos números se deduce $n=8,6$ para el $Ti^{\cdots}$, mientras la gráfica da 8 (36'). Por la poca precisión de estas medidas debemos considerar el resultado como una brillante promesa.

16. Generalmente los compuestos más estables de los elementos que funcionan con diferentes valencias son los óxidos, por otra parte de comportamiento magnético no tan claro como las sales. Ante todo conviene advertir que sólo podemos hoy llegar hasta el cálculo de los momentos atómicos cuando la variación de χ con T sigue la ley de Curie o las expresiones más generales que de ella se han derivado de modo más o menos empírico, en tanto que la mayoría de los óxidos siguen en su variación curvas imposibles de reducir a aquella ley. Seguramente esto depende de que la temperatura provoca en tales compuestos modificaciones de constitución química, que unas veces son reacciones con intervención del medio ambiente, y que, por tanto, pueden ser impedidas por métodos bien conocidos, pero en otras quizá consistan en tranformaciones de estructura intramolecular, más difíciles de influir (citaremos como ejemplo la transformación del Fe_2O_3 de la forma no magnética a la magnética). En todo caso, los óxidos pocas veces han sido estudiados con las precauciones necesarias para evitar las sobreoxidaciones y reducciones, ejemplos los más sencillos del primer tipo de modificaciones químicas a que he aludido.

Pero es el caso que la determinación del momento que el átomo metálico posee en los óxidos tiene un interés fundamental para la teoría, pues en estos compuestos los enlaces químicos se realizan por electrones compartidos, que, según he dicho (§ 11), no abandonan completamente al átomo, como ocurre con los de valencia, y de otra, la proximidad de los átomos de oxígeno puede deformar el sistema de los electrones que no participan en los enlaces. Quizá sea éste el camino para desembrollar el problema de los complejos, a que me he referido en la primera parte de esta Memoria.

Desgraciadamente, sólo para los óxidos de manganeso se pueden señalar algunas series de medidas que permitan el cálculo del momento atómico. Las más extensas, aunque de no gran precisión desde el punto de vista magnético, se deben a Honda y Soné (12), y se refieren a la serie completa: MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 y MnO. Para todos ellos existen porciones indudablemente rectilíneas en la curva $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ que se extienden a va-

(36) *Chem Ber.*, **46**, 3763 (1913).

(36') Resultados no publicados de Weiss y Erculine parecen asignar al $V^{\cdots\cdot}$ 9 magnetones. [*Agregada en abril de 1923.*]

rios centenares de grados (*), con separaciones irregulares de los puntos, debidas a los errores experimentales. Dejando de lado por el momento el Mn_3O_4, fijaremos la atención en los tres restantes, cuyas fórmulas desarrollas, utilizando la notación de Lewis (26), serán: O : Mn : O, O : Mn · O · Mn : O y Mn : O, de suerte que en el primero quedarán sólo 3 electrones libres en N_1, en el segundo 4 y en el tercero 5. En la hipótesis de que los electrones compartidos no contribuyan al momento magnético del manganeso, la ley traducida por la curva precedente hace esperar que para cada uno de ellos se obtenga 19,0, 24,0 y 29,0 magnetones, mientras de los resultados experimentales se deduce 19,8, 25,0 y 30,2. No es probable que esta diferencia sistemática proceda de un defecto del método, pues a esta misma serie de medidas pertenecen las del SO_4Mn, que hemos citado anteriormente (§ 4). Quizá estemos en presencia de un efecto residual de los electrones compartidos, de la misma clase que el señalado para los cromatos y permanganatos.

Aun existe otro estudio del MnO de Theodórides (14), desde el punto de vista magnético seguramente más preciso, pero cuyos resultados cuantitativos difieren completamente de los anteriores. Theodórides obtiene dos segmentos rectilíneos bien definidos, con un punto de transformación a 316°. Por bajo de esta temperatura el momento atómico es de 27,43 magnetones y por encima de ella, y hasta 550°, 26,43. Este es un ejemplo bien típico de las dificultades que se encuentran en esta clase de estudios, y cuyo origen no dudamos sea de orden químico. En mi opinión, el óxido estudiado por el químico griego no era bien puro.

Volvamos al Mn_3O_4 de Honda y Soné. De este tipo de óxidos se han dado dos interpretaciones: o se consideran formados por la combinación de los dos óxidos (Mn_2O_3, MnO), o como una sal, que en el presente caso tiene la fórmula $\left[\begin{matrix} O : Mn \cdot O \\ O : Mn \cdot O \end{matrix}\right\rangle Mn\Big]$. En todo caso, en su molécula existen dos Mn con 4 electrones libres en N_1 y otro con 5, de modo que la constante de Curie debe calcularse por la ley de aditividad. En la primera hipótesis se han de utilizar para el cálculo las constantes obtenidas en los dos óxidos, y así se llega a 3,65. En la segunda, para el manganeso con $N_1 = 4$, se debe adoptar el valor que corresponde al Mn_2O_3, aunque es posible que la corrección por la proximidad de los átomos de oxígeno sea un poco superior que para dicho óxido. En cuanto al $Mn^{\cdot\cdot}$ debe contribuir

(*) Estos lím. son: MnO_2 (—100° a + 250°); Mn_2O_3 (—180° a + 700°); Mn_3O_4 (+ 100° a + 800°); MnO (0° a + 400°).

con la constante teórica de dicho catión, y así se obtiene C = 3,53. El resultado experimental es C = 3,57, sensiblemente igual al promedio de los anteriores, de donde se deduce la imposibilidad de distinguir entre ambas hipótesis con las medidas hoy disponibles. Sin embargo, conviene señalar que el método es perfectamente adecuado para resolver este problema.

De los restantes elementos de la familia del hierro sólo se encuentra en la literatura científica otro ejemplo de un óxido para el cual sea posible el cálculo del momento atómico. Tal es el caso del Cr_2O_3, $7H_2O$, estudiado por Honda e Ishiwara (15), de cuyos resultados se deduce $n = 18,9$, o sea 19,0, dentro de la aproximación de los mismos, número que corresponde al Cr con $N_1 = 3$.

Es aquí el momento de insistir sobre el caso de los aniones $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$ y $Ni(CN)_6''''$, todos los cuales son perfectamente diamagnéticos, a pesar de que aceptando la fórmula desarrollada que de ordinario se les atribuye, los átomos paramagnéticos resultan con igual número de electrones N_1 libres y, por consiguiente, debieran poseer el mismo momento que los respectivos cationes metálicos. En nuestra opinión, esto significa que las indicadas fórmulas de constitución son erróneas.

Mencionemos aún una serie de medidas de Wedekind (37) y sus colaboradores sobre los óxidos y sulfuros de Ti y V, de escaso valor cuantitativo, pero cuya ley de variación para la susceptibilidad con el número de electrones N_1 está en buen acuerdo cualitativo con la gráfica que discutimos.

La interpretación del número de magnetones en los elementos al estado metálico ofrece dificultades mayores que para los óxidos. Hoy por hoy no es posible señalar cuántos electrones establecen los enlaces interatómicos; pero sean cuales fueren, no puede pensarse que el momento dependa sólo del número de los que restan en el piso N_1, pues los valores obtenidos con una gran precisión por Weiss y sus colaboradores difieren en muchos casos de los previstos por la curva de página 368. Aun en ciertos casos (Ni en el cero absoluto) el número de magnetones resulta inferior al correspondiente a un solo electrón libre en N_1. Pudiera pensarse en la posibilidad de que los diferentes átomos del metal no funcionen del mismo modo; pero en la naturaleza de las respectivas redes cristalinas, nada sugiere una diferencia de esta clase, sin contar con que el factor que puede presumirse para tomar en cuenta esta circunstancia

---

(37) Wedekind y Hausknecht: *Chem. Ber.*, **46**, 3763 (1913). Wedekind y Horst: *Chem. Ber.*, **45**, 262 (1912).

es $\sqrt{2}$ o $\sqrt{3}$, cualquiera de los cuales destruye la ley de los números enteros.

En definitiva, se trata de un problema que rebasa la potencia de las teorías actuales, y acaso la solución no se encuentre hasta que se haya interpretado el magnetón de Weiss, cuyo origen parece independiente de la ley de variación que refleja la curva repetidamente aludida.

17. Hemos dicho ya que nuestros conocimientos relativos a las otras dos familias de la columna VIII son insuficientes; pero nada se opone a suponer un paralelismo completo con la del hierro, sin duda con menor valor de los momentos atómicos. En las tierras escasas, de las cuales sabemos más, ya es posible afirmar que cualitativamente la marcha del momento atómico en cada uno de los grupos que hemos dicho pueden distinguirse desde el punto de vista magnético, es la misma reflejada por la figura de la página 368.

Así también en esta familia los electrones progresivamente agregados deben formar sistemas internos que para los correspondientes a la columna VIII pueden designarse por O_1 y P_1. En el caso de las tierras, también la constante magnética sugiere el que estos sistemas nuevos están más profundos, pues los óxidos no manifiestan diferencia apreciable con las sales.

III

18. Hemos ya advertido que el modelo de átomo que nos ha servido para la construcción del cuadro y la figura de la página 368 no tiene otro valor que suministrar un lenguaje sencillo y adecuado para la descripción de los hechos. Sin embargo, esta sencillez responde a circunstancias precisas que se imponen a cualquier modelo que se formule.

Así, el período único de la curva de los momentos revela una cierta continuidad en el proceso de agregación de los electrones y es indicio de que deben formar un sistema único la ley de variación de cuyo momento resultante, al crecer el número de electrones N_1, puede ser consecuencia del aumento correspondiente en la intensidad de la corriente de Ampère, combinado con la disminución que ha de provocar la mayor simetría del conjunto. No parece esto muy de acuerdo con la modificación del piso M entre el Ti y Cu, supuesta por Bohr (3), y de la cual me he ocupado más arriba. Según estas ideas, que coinciden en lo esencial con las de Bury y Dauvillier, entre el Ti y el Cu se pasa de una a otra de las estructuras

resumidas en el siguiente cuadro, por agregación de los electrones que se indican en su última línea. Ahora bien, parece natural que los efectos

	Número de electrones por grupo de órbitas					
	K	L		M		
Grupos de órbitas.....	1_1	2_1	2_2	3_1	3_2	3_3
Antes del Ti.....	2	4	4	4	4	0
Después del Cu.....	2	4	4	6	6	6
Electrones agregados.....	0	0	0	2	2	6

de la agregación en grupos diferentes se señalaran por discontinuidades que no se vislumbran en la curva de los momentos.

La solución de esta dificultad es capital para la teoría del átomo y no hay que esperarla hasta que sea conocido el espectro M de los elementos en cuestión. Los resultados recientes de Millican (38) y Kurth (39) han comprobado de modo brillante las ideas de Kossel (40) relativas a la continuidad de la relación de Moseley para los espectros de K y L, hasta el momento en que los electrones agregados al átomo corresponden al piso de que aquéllos proceden. Es, pues, de esperar que la discontinuidad para el espectro M se produzca en el Cu, si las ideas que vengo exponiendo son justas, y aunque ya Dauvillier (32) y Coster (41) han acumulado algunos argumentos que abonan este punto de vista, no son definitivos (41').

También es presumible que cuando el conocimiento de la estructura de los átomos de la familia del hierro sea más detallada, se vislumbrará la solución del problema capital de la teoría del magnetismo ya señalado, a saber: la relación entre el magnetón de Bohr, impuesto por el éxito creciente de sus ideas, y el de Weiss, que la experiencia establece con igual fuerza.

19. Otro hecho de importancia para toda la teoría de la estructura

(38) *Proc. Nat. Ac. of Sc.*, **7,** 289 (1921).
(39) *Phys. Rev.* **18,** 461 (1921).
(40) *Zs. f. Phys.*, **2,** 470 (1920).
(41) *Phil Mag.*, **43,** 1070; **44,** 546 (1922).
(41') Los resultados de Bohr y Coster a que me he referido anteriormente (§ 13) parecen también indicar un cambio continuo en la estructura interna de estos átomos.

de la materia es que los valores obtenidos para los momentos de los átomos que forman parte de un sistema complejo, como en el catión $(Cr \cdot O \cdot Cr)^{\cdots\cdot}$ y en los óxidos Mn_2O_3 y Mn_3O_4, prueban que cada uno de ellos se orienta libremente, no obstante los enlaces que los une al sistema. En efecto: el cálculo por el cual se llega a dicha magnitud, supone que participan en la agitación térmica como moléculas libres. No existe problema cuando se trata de los iones sencillos, pues es ya sabido que dicha condición se cumple aun para los cristales; pero en el caso de aquellos complejos no parece que pueda existir solución conservando los átomos como sistemas perfectamente rígidos, ya que los electrones responsables del momento magnético corresponden a un piso inferior a la superficie del átomo, donde han de suponerse contenidos aquellos que establecen los enlaces químicos.

La dificultad podría resolverse suponiendo que estos últimos forman una armazón dentro de la cual el resto del átomo se orienta libremente, bien bajo la acción del campo externo o de influencias locales que aseguran la libre orientación por la agitación térmica. En tal hipótesis, la forma característica de cada molécula, que múltiples propiedades físico-químicas parecen exigir, estaría asegurada por la armadura que he dicho formarían los electrones de enlace, dentro de la cual los átomos conservan una libertad de orientación comparable a la característica de las articulaciones que los mecánicos llaman *en nuez*.

Si se adopta el modelo atómico de Bohr, que con bastante detalle he descrito más arriba (§ 13), es menester suponer que las órbitas de máxima excentricidad correspondientes a los electrones de valencia, no sólo desaparecen en los cationes, sino en todos los casos en que el átomo forme parte de una molécula. De otro modo, las órbitas que describen los electrones compartidos deben conservarse totalmente exteriores a los átomos respectivos. En cambio, el entrecruzamiento de las correspondientes a los pisos inferiores asegura la rigidez del sistema, indispensable paraque pueda hablarse de su orientación.

Es interesante recordar que A. H. Compton y O. Rognley (42) han llegado hasta negar la posibilidad de una orientación del átomo completo, o de partes importantes de él, apoyándose en experimentos realizados para descubrir un cambio producido por la inversión del campo magnético en la distribución de la energía en el espectro de rayos X obtenido por reflexión en un cristal, deduciendo del fracaso de estos intentos que aquel campo actúa individualmente sobre los electrones, bien porque se les

(42) *Phys. Rev.*, **16**, 464 (1920).

imagine con la constitución un tanto compleja de Parson, bien porque se muevan en regiones pequeñas del átomo. Claro es que en tal supuesto no tendría justificación el cálculo por el cual se llega a determinar el momento de cada átomo y carecerían de explicación las regularidades a que así se llega. Pero es necesario advertir que los resultados de Compton pierden su significación en la hipótesis de la libertad de movimientos de la región central del átomo arriba formulada en cuanto se admita, como es lógico, que la disimetría necesaria para producir el momento magnético es pequeña.

Madrid. *Laboratorio de Investigaciones físicas*

Densidad normal del nitrógeno químico

por

E. Moles

(Sesión de 8 de febrero de 1922)

En una Memoria publicada recientemente en esta misma Revista (1), acerca de la densidad normal del gas oxígeno, ya indiqué la necesidad de llevar a cabo una revisión general de los valores hallados para todos los demás gases, partiendo de los factores de corrección más exactos y efectuando los cálculos de manera homogénea, a fin de que resultaran perfectamente comparables los resultados de los diferentes autores.

Por lo que se refiere al nitrógeno químico, el número de datos de que disponemos para hacer la revisión es bastante limitado. Los autores que se han ocupado de estas medidas son, por orden cronológico:

Rayleigh y Ramsay (1894, 1895).
Leduc (1898).
Gray (1905).
Burt y Usher (1911).

Los datos auxiliares empleados en el cálculo son exactamente los mismos que para el caso del oxígeno (densidad del agua, a 0°, coeficientes de dilatación del vidrio y del gas, intensidad de la gravedad, etc.).

A continuación de los datos mencionados expongo los resultados provisionales obtenidos por mí, para la misma constante, en 1919, siguiendo un método diferente (volumétrico) y empleando un gas de nuevo origen químico (el trinitruro sódico).

Rayleigh y *Ramsay*. (Proc. Roy. Soc., t. 55, p. 342, 1894; en colaboración con Ramsay, Trans. Phil. 186. A, p. 187. 1895: v. además Proc. Roy. Soc. t. 57, p. 265, 1895). Rayleigh efectuó una larga serie

(1) Esta Revista, t. 20, p. 9 (1922).

de medidas de la densidad del nitrógeno químico obtenido por seis procedimientos diferentes, medidas que, como es sabido, le condujeron al descubrimiento de los gases nobles de la atmósfera. Los resultados de este autor se han resumido frecuentemente de modo arbitrario. Los reproduzco aquí de modo completo, tal como están consignados en las Memorias originales mencionadas.

He calculado el valor del litro teniendo en cuenta las pequeñas correcciones indicadas ya en la Memoria acerca del oxígeno, y que se refieren al volumen del matraz, la corrección de latitud y altitud, y la contracción del matraz vacío.

Volumen del matraz.....	1836,55 c. c.
Presión de cierre a 0°.....	760,45 mm.
Valor de *g* en Terling Place.....	981,214 c. g. s.

MÉTODOS DE PREPARACIÓN	Peso de gas corr.	Peso del litro normal.	Medias.
Reducción del NO por medio del hierro al rojo.	2,30196	1,25189	
	2,29943	1.25052	
	2,29869	1,25011	
	2 30235	1,25211	1,25116
Reducción del N_2O.....	2.29922	1,25040	
	2.29993	1,25079	1,25059
Reducción del N_2O por la chispa eléctrica...	2.30127	1,25152	
	2,30107	1,25141	1,25146
Descomposición del nitrito amónico.....	2,29902	1,25029	
	2,29942	1,25051	1,25040
Descomposición del nitrito amónico en frío...	2,29883	1,25019	
	2,28943	1,25052	
	2,29953	1,25057	1,25043
Urea con hipobromito.....	2.29833	1,24991	
	2,29923	1,25041	
	2,29873	1,25014	
	2,29993	1,25079	1,25031
N del aire al estado de N_3Mg.....	2,29971	1,25067	1,25067

La media general es

$$L_N = 1,25071$$

Este resultado difiere ligeramente del indicado por Lord Rayleigh, y que ha sido reproducido luego en todas partes, debido a que el autor, en lugar de la media general, toma la media de los métodos de preparación.

A los anteriores datos añadiremos una medida aislada efectuada en Londres, casi en la misma época, por Ramsay, colaborando en el mismo trabajo, y tomando como punto de partida el nitrógeno del aire, extraído

bajo la forma de nitruro magnésico y descompuesto para convertirlo en amoníaco NH_3 y cloruro amónico $ClNH_4$, que luego se hacían reaccionar con hipobromito sódico. El gas obtenido se desecó sobre P_2O_5.

El matraz empleado por Ramsay tenía una capacidad de 162,843 ml. y la medida se efectuó a 18,38°, bajo la presión de 754,4 mm. El peso de gas en estas condiciones fué de 0,18963 g. La corrección por la contracción del matraz vacío fué de 0,000027. He calculado el peso del litro a 0° bajo la presión de 760 mm. al nivel del mar y a los 45° de latitud, valiéndome de los datos correspondientes; para coeficiente de dilatación del nitrógeno a volumen constante he adoptado el valor más reciente de Henning y Heuse (1) 0,0036705 y para la corrección de latitud y altitud el factor

$$\frac{980,616}{981,194} = 0,999398$$

puesto que la medida de Ramsay fué llevada a cabo en Londres, mientras que para las de Lord Raileigh, efectuadas en Tarley Place, el factor correspondiente es 0,999384. De este modo resulta

$$L_N = 1,25172$$

El autor calcula 1,2521. El anterior resultado concuerda bastante bien con los de Lord Rayleigh, sobre todo teniendo en cuenta la pequeña cantidad de gas empleado. La media para el nitrógeno extraído del aire sería

$$L_N = 1,25119$$

y la media general de las 19 determinaciones de Rayleigh y Ramsay es

$$L_N = 1,25075$$

En esta hermosa serie de medidas, la diferencia extrema entre los valores parciales es de 17,5 : 10000, el error medio sobre una medida aislada es de 5 : 10000 y sobre la media de 1,2 : 10000.

Leduc (Recherches sur les gaz, París, 1898, p. 30). Según se indicó ya en el caso del oxígeno, en la Memoria de este autor sólo se encuentran los datos finales, que no permiten llevar a cabo la revisión de las medidas. La densidad hallada para el nitrógeno, respecto de la del oxígeno, fué por término medio 0,87508, de donde se deduce, aceptando para el oxígeno el valor redondeado $L_O = 1,4288$, del mismo autor

$$L_N = 1,25032$$

---

(1) Henning y Heuse, *Zeit. f. Phys.*, t. 5, p. 285 (1921).

Los valores extremos indicados por Leduc son: 1,25017 y 1,25048. Con el peso medio de gas indicado, en la Memoria original, 2,8470, y admitiendo para el matraz empleado el volumen 2276,30 ml. (l. c., pág. 21) hallamos

$$L_N = 1,25030$$

El gas utilizado se obtuvo por cuatro métodos químicos diferentes, a saber: descomposición del nitrito amónico; reducción del peróxido de nitrógeno por el cobre; descomposición del nitrato amónico, y oxidación del amoníaco por el óxido de cobre.

Gray (J. Chem. Soc. t. 87, p. 160, 1905). En el transcurso de sus investigaciones acerca del peso atómico del nitrógeno, por medio de la densidad y del análisis del óxido nítrico, Gray llevó a cabo dos medidas de la densidad del nitrógeno procedente de la reducción del bióxido por el níquel al rojo. Las medias se efectuaron a 10° y 760 mm. Yo las he recalculado para 0° y 760 mm., teniendo en cuenta las pequeñas correcciones indicadas en la ya citada Memoria acerca del oxígeno. En el cálculo de la reducción a 0° he utilizado el coeficiente de dilatación a volumen constante, 0,0036705, determinado recientemente por Henning y Heuse (Zeit. f. Phys. t. 5, p. 285, 1921).

Volumen del matraz.	Peso de gas a 10° y 760.	Litro normal a 0° y 760 mm.
267,388	0,032286	1,25079
	0,032275	1,25036
	Media.....	1,25057

Para estos valores Δ_1 es de 3,5 : 10000, $\Delta_2 = 2,1 : 10000$ y $\Delta_3 = 1,5 : 10000$.

Burt y *Usher* (Proc. Roy. Soc. A. 85, p. 82, 1911). Estos autores determinaron la relación S : N en el sulfuro de nitrógeno SN, calculando un valor para S en función del adoptado como más probable para N. La substancia, preparada y purificada con todo el cuidado necesario, se descompuso en el vacío, dentro de un tubo de cuarzo calentado al rojo. El nitrógeno sulfurado se pesaba en una navecilla de cuarzo también, y el gas se medía en un volúmetro apropiado.

El nitrógeno desprendido y medido se trató por la potasa, midiéndolo de nuevo. El volumen final se corrigió del carbónico absorbido por la potasa y del hidrógeno que cedía el tapón de lana de cuarzo empleado en el tubo de descomposición. Estas correcciones son muy pequeñas respecto del volumen total.

Se hicieron 7 medidas, cuyos datos reproducimos a continuación. El litro lo hemos calculado con estos datos y reduciéndolo a las condiciones normales.

$P_{corr.}$	$V_{corr.}$	L_o
0,142726	114,046	1,25069
0,134627	107,578	1,25068
0,138736	110,859	1,25069
0,142919	114,200	1,25070
0,141969	113,442	1.25069
0,149380	119,361	1,25069
0,147257	117,664	1,25071
		1,25069

La serie presenta una concordancia extraordinaria. siendo los errores despreciables. No obstante, la media es probablemente algo elevada, debido a la existencia de algún error sistemático. Además, las cantidades de gas medidas han sido muy pequeñas en todos los casos.

Nuevas medidas de la densidad del nitrógeno químico.—En el transcurso de los ensayos hechos para efectuar la revisión del peso atómico del sodio, tuve la ocasión de efectuar algunas determinaciones de la densidad del nitrógeno procedente de la descomposición térmica del trinitruro de sodio.

Este cuerpo ha sido preconizado ya en otras ocasiones como manantial de nitrógeno muy puro, y fué el seguido por Tiede y Domke para la preparación del gas, en el que se hicieron los ensayos de la luminescencia (1). Hemos empleado un trinitruro adquirido en la casa Kahlbaum, de Berlín, y lo hemos purificado por cristalizaciones sucesivas (hasta cincuenta) siempre en frío, en el vacío y sobre ácido sulfúrico concentrado. La sal empleada en los ensayos estaba en cristales pequeños blancos, que se disolvían dando una disolución incolora.

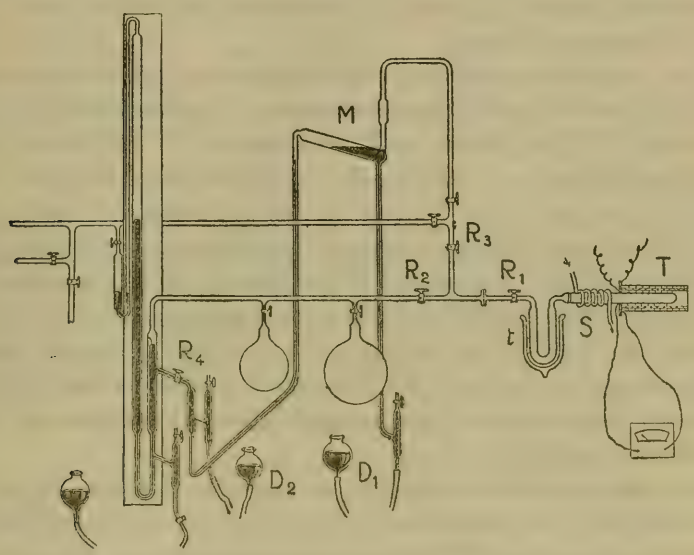
En sus disoluciones se hidroliza fácilmente, dando reacción alcalina y tomando color amarillento. El producto se desecó en el vacio sobre P_2O_5.

Calentando con cuidado el trinitruro seco en el vacío, se consigue llegar a descomponerlo sin deflagración, con desprendimiento de nitrógeno muy puro y dejando un residuo de sodio metálico brillante. El desprendimiento gaseoso comienza a los 300° aproximadamente y prosigue luego tranquilamente a los 280°.

El aparato utilizado en la descomposición del trinitruro y la medida

(1) Tiede y Domke, *Ber.*, t. 46, p. 4.095 (1913).

de la densidad es el representado en la fig. adjunta. El tubo de descomposición T se calienta mediante un pequeño horno eléctrico, controlando la temperatura mediante un pequeño par termoeléctrico. S es un serpentín por el que circula agua fría, y sirve para refrigerar el cierre esmerilado del tubo, engrasado. En el tubo *t* se coloca una espiral de hilo de oro, con objeto de retener algo de vapor de sodio que pudiera desprenderse arrastrado por el nitrógeno. El tubo *t* va además sumergido en un vaso Dewar, con mezcla Tylorier (mezcla de anhídrido carbónico sólido y éter).



El volúmetro está constituído por dos matraces, calibrados cuidadosamente y unidos directamente al barómetro-manómetro tipo; el espacio perjudicial capilar de las canalizaciones, así como el de la rama del manómetro, hasta la punta de enrase, se ha calibrado asimismo con toda exactitud. La manipulación se puede comprender con facilidad: se pesa primeramente el tubo *t* vacío, se introduce luego una cantidad conveniente de trinitruro, y se pesa de nuevo después de haber hecho el vacío y de haber calentado durante algún tiempo a 170° (durante la calefacción, la presión no debe variar más de algunas décimas de milímetro, lo que demuestra la ausencia completa de humedad). Se calienta en seguida, con todo cuidado, hasta unos 300°, y en cuanto empieza el desprendimiento se enfría hasta los 280°. El gas se conduce directamente al aparato vacío, a través

de las llaves R_1, R_2, y cuando la presión ya no aumenta más, se cierra R_2 y se utiliza la pequeña trompa transportadora M, que acarrea el gas a través de las llaves R_1, R_3 y R_4 hacia el manómetro, manejando para ello debidamente los depósitos D_1 y D_2. De este modo puede transportarse todo el gas hasta los últimos indicios del tubo de descomposición al volúmetro.

Luego se rodean los matraces con hielo picado y se lee la presión en el manómetro, después de haber enrasado el mercurio sobre la punta de vidrio. Se pesa a continuación el tubo de descomposición por tercera vez, averiguando de este modo el peso de nitrógeno desprendido. Todas las pesadas se han hecho empleando un contrapeso de la misma forma y volumen externo que el tubo *t*.

Es ya bien sabido que el sodio metálico ataca el vidrio a temperatura elevada. En los ensayos de que nos ocupamos, la descomposición del trinituro se hizo: 1.° En el tubo de vidrio directamente; 2.° Un tubo de grafito introducido luego en el de vidrio; 3.° Un tubo de hierro torneado, introducido en el de vidrio T; 4.° Un tubo de cuarzo fundido. El vidrio toma color pardo obscuro en toda la zona que se calentó en contacto del sodio; el grafito se hincha y resquebraja en fragmentos; el hierro parece que queda inatacado, y el cuarzo experimenta la misma suerte que el vidrio y se vuelve muy frágil. En un ensayo posterior se trató de hacer la descomposición en tubo de aluminio, pero calentado el producto a más de 350° no dió el menor indicio de gas. Probablemente queda el nitrógeno en forma de nitruro de aluminio.

En el cuadro siguiente resumimos los resultados obtenidos. El volumen de los matraces del volúmetro era de 1520,02 ml., el del espacio perjudicial 1,70 ml. Este último se redujo a cero por la fórmula de los gases perfectos. El peso del litro se corrigió de la reducción de pesos al vacío de la latitud y altitud, y de la compresibilidad.

	ENSAYO	Po	t	Peso de N_2	Volumen a 0°	Lo
I	Tubo de vidrio.....	534,96	14,1	1,33935	1521,64	1,2513
II	» de grafito.....	664,48	17,6	1,66114	1521,62	1,2493
III	» de hierro.....	636,65	16,0	1,59493	1521,63	1,2520
IV	» de cuarzo.....	507,85	24,5	1,26990	1521,58	1,2498
			Media.....			1,2506

La máxima diferencia es de 21 : 10000, el error medio de una determinación aislada es de 10 : 10000, y el que afecta el valor medio es de 5 : 10000. Debido a estos errores considerables y al pequeño número de

determinaciones, los resultados los considero sólo como provisionales, Sin embargo, la media general está en buen acuerdo con los resultados de Rayleigh, Gray, Burt y Usher, hecho digno de notarse, ya que la medida se hizo por un método nuevo y con un gas de procedencia química diferente.

De los autores antes mencionados, todos, salvo Burt y Usher, han determinado asimismo la densidad del oxígeno en los mismos aparatos y en condiciones análogas. Resulta, pues, interesante una comparación de estos resultados:

AUTOR	$L_{nitrógeno}$	$L_{oxígeno}$	Relación $N_2 : O_2$
Rayleigh.....	1,25071	1,42891	0,87527
Leduc.....	1,25032	1,42880	0,87508
Gray.....	1,25056	1,42891	0,87518
Moles.....	1,25062	1,42892	0,87522
Media.....			0,87519

Los datos de Leduc resultan ligeramente bajos, y la crítica de este autor referente a los resultados de Rayleigh no parece justificada.

Si a partir de los valores anteriores se calcula el peso atómico del nitrógeno, utilizando además los valores de la desviación a la ley de Avogadro, hallados recientemente por Batuecas (1)

$$1 + \lambda = 1{,}00085 \text{ para el oxígeno}$$

$$1 + \lambda = 1{,}00045 \text{ para el nitrógeno (inédito)}$$

se deduce

$$N = (N_2 : O_2)16 \cdot \frac{1{,}00085}{1{,}00045}$$

que da para

Rayleigh.....	14,010
Leduc.....	14,007
Gray.....	14,008
Moles.....	14,009
Burt y Usher.....	14,010
Media.....	14,009

El valor de Burt y Usher se ha calculado con el valor medio hallado anteriormente para el oxígeno, como valor más probable. La media gene-

(1) T. Batuecas. *Helv. Chim. Act.*, t. 5, p. 37 (1922).

ral resulta ligeramente elevada, ya que el valor más probable aceptado para el nitrógeno es

$$N = 14{,}008$$

que es precisamente la media de los valores hallados por Leduc, Gray y por nosotros.

RESUMEN

1.° El cálculo sistemático y la discusión de los resultados referentes a la densidad del nitrógeno puro químico, conduce al valor medio redondeado

$$L_N = 1{,}2506 \pm 0{,}0001$$

como más probable a 0°, 760 mm. y a la latitud de 45°. Este resultado es la media de 36 medidas diferentes, realizadas por cinco diferentes autores siguiendo dos métodos de medida diferentes, y con gas preparado por nueve métodos diferentes. En las condiciones *normales*, el peso del litro es, para 0° y la intensidad de g 980,665,

$$L_N = 1{,}2507$$

2.° Las medidas nuevas de la densidad efectuadas en Madrid dan un resultado provisional idéntico al anterior:

$$L_N = 1{,}2506$$

La constante magnética de los complejos crómicos y oxicrómicos

por

B. Cabrera y S. Piña

(Presentado en 14 de junio de 1922)

1. Los estudios realizados hasta ahora en las disoluciones y en las sales sólidas (1) demuestran claramente que la constante magnética de los iones correspondientes a la familia del hierro es independiente del grado de disociación de las sales utilizadas en las medidas. Así, pues, los electrones de valencia del átomo neutro no participan en el momento magnético del catión, circunstancia perfectamente explicable, si se admite que aquellos electrones pasan a integrar el anión sin que conserven con el átomo de que proceden ninguna relación.

El caso debe ser diferente cuando los enlaces interatómicos se producen por lo que hemos llamado en otras ocasiones valencias internas, para las cuales los electrones que en ellas intervienen no se separan definitivamente del átomo, sino que modifican sus órbitas en forma que pueden considerarse pertenecientes a uno y otro de los átomos enlazados; o, como se dice también, de modo que su posesión está compartida por ambos. En estos casos no puede afirmarse *a priori* que dichos electrones no contribuyan al momento atómico, o que su participación en él no se modifique de manera sensible. La resolución de este problema es capital para llegar al conocimiento de la estructura atómica.

---

(1) B. Cabrera: *Le Jour. de Phys. et le Rad. 3*, 443 (1922); Revista de la R. A. C., t. XX, pág. 348; *Trab. de Lab. Inv. físicas*, núm. *70*.

Parece camino adecuado para ello el estudio de los cambios del momento de los iones cuando son complejos en vez de átomos simples. Precisamente los metales paramagnéticos tienen gran facilidad para formar esta clase de compuestos.

El estudio más acabado que de ellos poseemos se debe a Rosenbohm (2), quien ha utilizado una gran serie de complejos preparados en el laboratorio de Werner con escrupulosa atención en cuanto a la pureza de los mismos. Desgraciadamente, no corrió parejo el cuidado para las medidas magnéticas, ni para la selección de las constantes empleadas en el cálculo de los resultados directos. De todos modos se deduce con evidencia inmediata que la influencia de una misma complejidad sobre el momento magnético cambia mucho con la naturaleza del átomo. En el Ni sólo por excepción (complejos no saturados) se modifica aquella constante; el Cr es ya un poco más sensible; en el Cu la influencia es clara, y en el Co llega casi a enmascarar el magnetismo atómico. Piensa Rosenbohm que esta anulación en el Co procede de que el catión $Co^{\cdots}$ sea diamagnético; pero lejos de esto, medidas realizadas por Weber (3) en algunas de sus sales impuras, y la ley general de variación de la constante que nos ocupa, prueban que su valor debe ser el mismo que para el catión $Fe^{\cdot\cdot}$, aun más alto que la del $Co^{\cdot\cdot}$. Además, en el $Cu^{\cdot\cdot}$ la influencia de las complejidades dijimos ya que es notoria, aunque la valencia es la misma que en las sales simples.

2. El cromo posee las mejores condiciones para investigar esta influencia de los átomos o grupos atómicos unidos al elemento paramagnético, pues ha podido ser estudiado (4) en sus sales simples, lo mismo cromosas que crómicas, y además forma una gran variedad de complejos.

Conviene aprovechar la ocasión para rectificar los resultados de Rosenbohm, corrigiéndoles de los defectos de cálculo arriba señalados. Los cuadros siguientes compendian los valores que se deducen de sus números originales, utilizando las constantes apropiadas y efectuando la corrección por diamagnetismo.

---

(2) *ZS. f. phys. Chem. 93,* 693.

(3) *Ann. d. Physik, 36,* 624 (1911).

(4) B. Cabrera y M. Marquina: *An. Fís. Quím. 15*, 199; *Trab. Lab. Inv. fís.*; Madrid, núm. *33* (1917).

J. Baltá: *An. Fís. Quím. 16*, 467; *Trab. Lab. Inv. fís.*, Madrid, número *44* (1918).

B. Cabrera y S. Piña: *An. Fís. Quím., 17,* 149; *Trab. Lab. Inv. fís.*, Madrid, núm. *55* (1919).

Hexamminas

Sal	$\chi \cdot 10^6$	$C_{Cr'''}$	n
$[Cr(NH_3)_6]I_3$	5410	1,639	17,8
$[Cr(NH_3)_6]NO_3$	6675	1,985	19,8
$[Cr\ en_3]Cl_3 + H_2O$	3350	1,038	14,3
$[Cr\ en_3]Br_3 + 3H_2O$	6015	1,839	19,0
$[Cr\ en_3]I_3 + H_2O$	6275	1,909	19,4
$[Cr\ en_3]I_3 + H_2O$	6029	1,839	19,1
$[Cr\ pn_3]\ (SCN)_3$	5870	1,782	18,8

Pentamminas

$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_5\\ Cl\end{matrix}\right]Cl_2$	6022	1,790	18,8

Tetramminas cis.

$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]I$	6028	1,794	18,8
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Cl_2\end{matrix}\right]_2SO_4$	9645	1,435	16,8
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ Br_2\end{matrix}\right]Br$	4825	1 448	16,9
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (SCN)_2\end{matrix}\right]Br$	6675	1,982	19,8
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (SCN)_2\end{matrix}\right]NO_3$	7240	1,979	19,8
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\ (SCN)_2\end{matrix}\right]_2SO_4$	10810	1,610	17,8
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]Cl + H_2O$	6025	1,801	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]Br + H_2O$	6029	1,805	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]NO_3$	6028	1,800	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\ Cl_2\end{matrix}\right]SCN$	6028	1,800	18,9

Sal	$\chi \cdot 10^6$	$C_{Cr'''}$	n
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\Cl_2\end{matrix}\right]_2 S_2O_6$	12050	1,800	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\Br_2\end{matrix}\right]_2 S_2O_6$	12040	1,800	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]Br$	6026	1,803	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]NO_3$	6022	1,800	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]SCN$	6025	1,803	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]SO_4H$	6035	1,810	18,9
Tetramminas trans.			
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]Br + H_2O$	6028	1,801	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en^2\\C_2O_4\end{matrix}\right]I$	6035	1,805	18,9
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]NO_3$	6026	1,795	18,8
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]SCN$	6028	1,799	$18,8_5$
Triamminas			
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_3\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$	6029	1,790	18,8
Diammino-tetrácidos			
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]K$	6024	1,799	$18,8_5$
Hexácidos			
$[Cr(SCN)_6]K_3$	5405	1,636	18,0

Hexahidrinas

Sal	$\chi \cdot 10^6$	$C_{Cr'''}$	n
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	6026	1,798	18,8

Tetrahidrinas

$\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl$	6029	1,799	18,8

Diammino-monohidrina-triácido

$\left[\begin{matrix}en\\OH\\CrH_2O\\C_2O_4\end{matrix}\right]+H_2O$	6024	1,785	18,8

Dihidrina-tetrácido

$\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]K+3H_2O$	6660	1,975	19,8

Monohidrina-tetrácido

$\left[\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\Cr\ (H_2O)\\HO\end{matrix}\right]K_2$	6025	1,787	18,8

Hexácidos

$[Cr(C_2O_4)_3]K_3$	6675	1,998	19,9

De 36 cuerpos existen 25 cuya constante magnética es tal, que se obtiene para el momento atómico un valor casi constante igual a 18,9, muy próximo del (19,0) que hemos encontrado para el catión simple $Cr^{\cdots}$. En particular conviene señalar que los cloruros crómico violeta y verde $Cl_3[Cr(H_2O)_6]$, $Cl\left[Cr\begin{matrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]$ anteriormente estudiados en disolución por Baltá, dan igual número de magnetones que éste encontró, y el mismo para ambas sales (18,85). Además existen cuatro complejos con 20 magnetones (más exactamente 19,8); tres con 18 [exactamente (17,8-18,0)];

dos con 17 (exac. 16,8 y 16,9), y dos francamente fraccionarios (14,3 y 19,4).

Lo más evidente en estos números es la persistencia de los múltiplos enteros, aun para los casos en que no existe coincidencia con el momento del ión simple. En realidad son una o dos décimas inferiores al entero, pero es muy probable se trate de un efecto provocado por la influencia de los átomos próximos al Cr. Dicho con más precisión: puede suponerse que los electrones del catión $Cr^{\cdots}$ admiten varias disposiciones caracterizadas por un diferente número entero de magnetones (17, 18, 19, 20); pero, además, la presencia de los átomos ligados a él por las valencias secundarias pueden engendrar deformaciones ligeras que se traducen por cambios pequeños en el momento. *A priori* pudiera pensarse que cada una de aquellas configuraciones de equilibrio se estabiliza por la influencia de una clase especial de átomos o agrupaciones atómicas unidas al catión, o acaso del mismo anión de la sal compleja. Pero tal hipótesis no resiste el más ligero análisis. El $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ tiene 17,8 (18) magnetones en el ioduro, mientras en el nitrato alcanza a 19,8(20); el $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(SCN)_2\end{matrix}\right]$ posee en el bromuro y el nitrato 19,8(20), en tanto para el sulfato es 17,8(18), y así en otros casos análogos. Es muy probable que la formación de una u otra estructura del $Cr^{\cdots}$ sea una consecuencia del método seguido en la preparación. A esta misma conclusión llegaremos más adelante para el catión oxicrómico.

Además de los cuerpos citados precedentemente, Rosenbohm ha medido una serie de complejos en los cuales el catión y el anión contienen ambos el $Cr^{\cdots}$, o éste en el uno y en el otro el $Co^{\cdots}$. El siguiente cuadro contiene sus resultados una vez rectificados:

Sal	$\chi \cdot 10^6$	$C_{Cr'''}$	n
$[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$	6300	1,871	19,23
$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$	6375	1,883	19,30
$[Cr(en)_3][Cr(CN)_6]$	13384	1,975	19,76
$[Cr(en)_3][Co(CN)_6]$	6290	1,884	19,30
$[Co(en)_3][Cr(CN)_6$	6375	1,999	19,37
$[Cr(pn)_3][Cr(CN)_6]$	13290	1,969	19,72
$[Cr(pn)_3][Co(CN)_6]$	6300	1,898	19,37
$[Co(pn)_3][Cr(CN)_6]$	6380	1,939	19,52
$[Cr(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$	13370	1,972	19,74
$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_4\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}(C_2O_4)_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]$	13350	1,988	19,72

Sal	$\chi \cdot 10^6$	$C_{Cr'''}$	n
$[Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$	8610	2,552	25.54 ?
$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$	6300	1,870	19,22
$[Cr(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$	13390	1,981	19,78
$\left[Cr\begin{matrix}(en)_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$	13370	1,979	19,78
$[Cr(en)_3][Co(C_2O_4)_3]$	7650	2,285	21,24 ?
$[Co(en)_3][Cr(C_2O_4)_3]$	6390	1,911	19,43
$\left[Co\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Cr\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$	6380	1,908	19,42
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\C_2O_4\end{matrix}\right]\left[Co\begin{matrix}en\\(C_2O_4)_2\end{matrix}\right]$	6520	1,942	19,59 ?
$[Cr\ pn_3][Co(C_2O_4)_3]$	6740	2,030	20,03 ?
$[Co\ pn_3]\ Cr(C_2O_4)_3]$	6300	1,888	19,32
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\H_2O\end{matrix}\right][Cr(C_2O_4)_3]+8H_2O$	13520	2,013	19,94
$[Cr\ en_3][Cr(SCN)_6]$	13350	1,986	19,82
$[Cr\ pn_3][Cr(SCN)_6]$	1390	1,996	19,86
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_2\end{matrix}\right]_3[Cr(SCN)_6]$ cis.	26780	1,990	19,83
$\left[Cr\begin{matrix}en_2\\(SCN)_6\end{matrix}\right]_3[Cr(SCN)_6]$ trans.	26800	1,993	19,84

La primera consecuencia que se deduce inmediatamente del cuadro que precede es la imposibilidad de atribuir a la mayoría de estos complejos un número entero de magnetones. Además, en todos ellos el valor de *n* es alto. No parece probable que exista una causa de error sistemática que produzca esta elevación, pues todos los compuestos que contienen Cr en el anión y en el catión dan para *n* el mismo valor, dentro de los errores experimentales presumibles. Los isómeros de coordinación van unidos por una llave y dan valores para el momento atómico de $Cr^{\cdots}$ que en alguno de los casos difieren mucho entre sí. Sin duda, estas diferentes particularidades están en íntima conexión con las que hemos señalado para los complejos simples, y todas ellas hallarán simultáneamente su interpretación, hoy por hoy imposible.

3. Uno de los interesantes problemas que ofrece el estudio magnético de los compuestos del cromo es la identidad de valores de la constante correspondiente en las hidrinas verde y violeta, contrastando con las profundas diferencias que se manifiestan en otras propiedades físicas

y que precisamente sirvieron a Bjerrum (5) para investigar las transformaciones que se producen en estas disoluciones. Este problema merece insistir una vez más en su estudio, y con tal fin hemos preparado un sulfato no-electrolito, en el cual el catión $Ba^{\cdot\cdot}$ apenas da indicios del SO_4''. Se logra esta sal evaporando al baño de maría una disolución saturada de sulfato violeta y desecando luego en frío sobre ácido sulfúrico.

Una disolución de esta sal, de concentración igual a 2,145 por 100, se ha seguido durante más de tres días, lo mismo en los cambios de su constante magnética, que en la cantidad de SO_4'' precipitable por el $Ba^{\cdot\cdot}$ y la conductividad eléctrica. En los cuadros siguientes van contenidos los correspondientes resultados, debiendo advertir, de una vez para siempre, que los tiempos que figuran en estos y los demás cuadros de esta Memoria se cuentan a partir del momento de la disolución de la sal.

CONST. MAGN.			CANT. SO RECON.		COND. ELÉCT.	
Tiempo	Temp.	$C_{Cr^{\cdot\cdot\cdot}}$	Tiempo	SO''_4	Tiempo	$\gamma \times$ const.
0h 25	291°,9	1,786	0h 40	0,0		
					0h 50	0,7355
4 00	294 6	1,789			4 00	0,7885
			5 50	0,87		
6 75	291 9	1,784				
					7 00	0,8071
23 40	291 3	1,789				
					24 00	0,8725
28 83	292 2	1,780	30 00	1,33		
					31 00	0,8901
48 09	288 5	1,773				
					49 00	0,916
76 50	292 6	1,778				
			77 00	1,54		
					78 00	0,945
					700 00	1

Basta una rápida inspección del cuadro precedente para reconocer con plena evidencia que no influye sobre la constante magnética el hecho de que el SO_4'' esté total o parcialmente disimulado en el catión. En efecto: es evidente que durante los tres días en que han sido seguidos los cambios que la disolución experimenta, el número de los aniones puestos en libertad es 1,5, o sea la mitad de los que componen la molécula, sin que en la constante de Curie se perciba ninguna variación sistemática (sobre todo en el sentido de un aumento en que aquélla debiera producirse), al contrario de lo que sucede con la conductividad eléctrica, cuyo incremento con el tiempo es manifiesto. Además, la medida de esta última constante, realizada veintiocho días más tarde, prueba que el equilibrio se había casi

(5) *ZS. f. phys. Chem.*, *59*, 336, 581 (1907); *73*, 723 (1910).

alcanzado a las setenta y ocho horas; en las seiscientas ochenta y dos siguientes la conductividad sólo ha cambiado en un quinto de la variación hasta dicho momento.

Es circunstancia digna de mención, pues justifica la invariabilidad de la constante de Curie, el que ya inicialmente su valor sea casi idéntico al obtenido con las disoluciones verde y violeta. En dichas condiciones es evidente que el tránsito del complejo no-electrolito a los que contienen un número menor de moléculas disimuladas, no puede denunciarse por un cambio en la referida constante.

4. En nuestro trabajo (4) anterior hemos visto que la oxidación de las disoluciones cromosas mediante una corriente de oxígeno, produce unas sales cuya constante magnética es francamente inferior a la correspondiente a las sales crómicas. Dijimos entonces las razones por las cuales suponemos que ello es debido a la presencia de un nuevo catión $(Cr : O : Cr)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, en el cual la presencia del oxígeno parece deprimir el momento magnético de los $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$. Desde el punto de vista de la teoría de la valencia, el hecho es de gran interés, pues viene a ser una nueva confirmación de que los electrones que intervienen como compartidos en los enlaces químicos no contribuyen al referido momento. Uno de nosotros (1), en una Memoria reciente, ha hecho esta afirmación, apoyándose en los resultados obtenidos para los óxidos de Mn por Honda y Soné, y el caso actual es aún más interesante. Aceptando las ideas de Lewis-Langmuir acerca de la estructura atómica, podemos considerar el $Cr^{\cdot\cdot}$ como un sistema de estabilidad pequeña, que pierde fácilmente un electrón convirtiéndose en el $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Por el contrario, el O tiene una apetencia grande por dos electrones para completar su piso electrónico superficial, por lo cual, puesto este elemento en presencia del catión cromoso, se apodera del referido electrón, aunque el átomo de exígeno no esté libre, sino formando la molécula O_2. Ello es debido a que la energía liberada por la oxidación del $Cr^{\cdot\cdot}$ es superior a la de disociación de la molécula. Pero el O tiene la particularidad de no quedar nunca en libertad como O'', sino que se une a los átomos de que toma los electrones que le completan: en este caso los $Cr^{\cdot\cdot}$. Tal es, en nuestra opinión, el origen del $(Cr : O : Cr)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, cuyos cromos tienen el mismo número de electrones que el $Cr^{\cdot\cdot}$, pero igual organización que el $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$. Conviene llamar la atención sobre una diferencia probable entre el catión oxicrómico y los óxidos de manganeso a que hemos aludido anteriormente: nos referimos a que, mientras en éstos la proximidad de otros átomos al Mn parece aumentar su momento, en el caso actual ocurre lo contrario.

Otra circunstancia es interesante, también común a algunos otros

cuerpos en cuyas moléculas existe más de un átomo paramagnético. A saber: los cálculos que se realizan para la determinación del momento suponen que cada átomo posee plena libertad de orientación; lo cual exige que aquella parte de él responsable de dicho momento no se halle ligada por los enlaces de valencia. En la misma Memoria citada más arriba se expone una interpretación posible de este hecho.

5. Después de lo dicho, se comprende el gran interés que tiene una determinación precisa del momento magnético del catión a que nos venimos refiriendo; pero ya en nuestro trabajo anterior señalamos la dificultad que ofrece la clara interpretación de las disoluciones oxidadas por el método indicado. El número de magnetones es fraccionario y muy variable, haciendo presumir la presencia de iones de diferentes clases, cuya cantidad relativa cambia de unas disoluciones a otras, sin poder presumir la razón de que así ocurra. Sin embargo, ya entonces discutimos la posibilidad de que el origen haya que buscarlo en la preparación misma de la sal cromosa que sirve de punto de partida, o en la temperatura a que se realiza la oxidación.

Para determinar la influencia que esta última circunstancia pueda ejercer, hemos realizado tres experimentos, en cada uno de los cuales fueron oxidadas a dos temperaturas fijas (0° y 30° C) disoluciones idénticas en cuanto a la preparación y concentración. Los resultados se consignan en el siguiente cuadro:

	Q_1		Q_2		Q_3	
Temp. oxidación.	0°	30°	0°	30°	0°	30°
Conc.....	0,01024	0,01035	0,005637	0,005659	0,003626	0,003624
$C_{Cr^{\cdots}}$.....	1,721	1,700	1,586	1,600	1,676	1,690

Las dos disoluciones de cada pareja se prepararon juntamente, partiendo siempre del acetato cromoso, en la forma que se describe en el § 2 de nuestro anterior trabajo. Para su transformación en sulfato se ha seguido la misma técnica allí detallada (§ 3) con variaciones insignificantes entre las tres disoluciones, a las cuales no es posible atribuir las diferencias notables en los valores de las constantes C_{Cr}. Cada una de las disoluciones preparadas de este modo fué dividida en tres porciones iguales, dos de ellas empleándose para la oxidación a 0° y 30° mediante una corriente de oxígeno que borboteó a través de cada disolución durante todo el tiempo necesario para su oxidación completa. La constancia de la temperatura se aseguró manteniendo los matraces que contenían aquéllas en hielo y en un termostato, respectivamente.

El cuadro precedente prueba que la temperatura no ejerce influencia apreciable, al menos dentro de los límites en que ésta fué variada. En cambio, las manifiestas diferencias en los valores de $C_{Cr^{\cdots}}$ entre las disoluciones Q_1, Q_2 y Q_3, a pesar de los cuidados ya referidos, parecen demostrar que pueden tener influencia grande en el resultado de la oxidación alteraciones insignificantes en el estado del soluto.

Decía arriba que dividimos las disoluciones de sal cromosa en tres partes. La tercera, de que no hemos hablado hasta ahora, se destinó a ser oxidada a 0° por una corriente de Cl_2, con la esperanza de que en este caso no hubiese formación de sal oxicrómica, pues el electrón que el Cl toma del $Cr^{\cdot\cdot}$ sirve para transformarle en el anión Cl' que se mantiene en libertad. Nuestros intentos fracasaron; los resultados obtenidos fueron mucho más variados que en el caso anterior, seguramente porque al mecanismo previsto de oxidación se añade algún otro inesperado que produce el catión oxicrómico u otro equivalente desde el punto de vista magnético.

6. Nos hemos referido antes ampliamente a la casi indiferencia del momento atómico del $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ respecto de la formación de hidrinas con más o menos aniones disimulados. El caso es totalmente distinto cuando se trata de las sales oxicrómicas. Cuando sus disoluciones se evaporan, sea a la temperatura ambiente, sea al baño de maría, se obtiene primero un residuo siruposo que, desecado sobre ácido sulfúrico, da lugar a una masa sólida escamosa, cuya composición responde a la fórmula (SO_4) (Cr_2O), $6H_2O$. Disuelta en agua nuevamente, se reconoce que todo el SO_4'' está disimulado, volviendo progresivamente a hacerse sensible a los reactivos.

En tres de estas disoluciones, que designaremos en adelante por las letras α, β, γ, hemos seguido paralelamente los cambios de la constante magnética y de la cantidad de anión químicamente reconoscible. Además, en la disolución γ estudiamos la variación de la conductividad eléctrica. Los siguientes cuadros contienen así los resultados obtenidos:

Disolucion α.—*Conc. 0,0318 gr. por gr.*

Tiempo	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO_4'' ap.
1 h 33	292°7	1,585	0,28
5 75	293 9	1,602	0,68
25 83	292 5	1,634	1,06
53 83	293 3	1,657	1.185
78 25	293 9	1,668	1,236
119 50	294 6	1,672	1,238

Disolución β.—*Conc. 0,0219 gr. por gr.*

Tiempo	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO_4'' ap.
0h 66	286°4	1,565	0,08
1 40	288 2	1,566	0,12
7 58	290 8	1,574	0,40
25 33	288 4	1,585	0,74
51 75	290 3	1,596	0,90
97 8	289 7	1,601	1,03
150 50	291 1	1,608	1,11
265 25	288 7	1,623	1,20
271 33	291 2	1,624	1,21

Disolución γ.—*Conc. 0,01648 gr. por gr.*

Tiempo	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO_4'' ap.	γ × const.
0h 0	291°1	1,579	0	0,1120
17 8	290 2	1,593	0,79	0,1750
23 0	292 0	1,592	0,84	0,1773
48 0	290 8	1,606	0,95	0,1798
99 33	290 3	1,619	1,04	0,1768
185 42	289 7	1,624	1,09	0,1710
281 25	291 3	1,632	1,15	0,1668
326 8	292 7	1,641	1,18	0,1666

El incremento de la constante de Curie a medida que se pone en evidencia el SO_4'' disimulado, es aquí notorio. La disolución α se estudió en el mes de mayo de 1920, y dió valores más elevados que las otras dos, que se refieren a los meses de enero y febrero de 1921. Conviene agregar a los datos numéricos contenidos en los cuadros precedentes el número de magnetones que con ellos se obtiene en los estados inicial y final.

	α	β	γ
Inicial.....	17,70	17,58	17,58
Final.....	18,18	17,92	18,01

7. La interpretación de las variaciones a que nos hemos referido ofrece dificultades, pues se trata de una transmutación compleja de las moléculas disueltas; como se deduce del hecho de que ninguno de los fenómenos seguidos experimentalmente obedezca a una ley exponencial sencilla.

Parece lo más natural suponer que en el seno de la disolución tienen lugar las dos reacciones monomoleculares sucesivas

$$\overset{A}{[(SO_4)_2\,Cr_2O]} \rightarrow \overset{B}{SO_4[SO_4\,Cr_2O]} \rightarrow \overset{C}{(SO_4)_2\,[Cr_2O]}.$$

En la primera, la molécula con los dos aniones disimulados, que designaremos por A, se convierte en la sal intermedia (B), en que sólo queda un anión insensible a los reactivos químicos, y en la segunda el catión, pierde aún el segundo SO''_4, quedando reducido al ordinario oxicrómico. A esta sal la llamaremos C. Esta transformación se rige por el sistema de ecuaciones diferenciales

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 x; \quad \frac{dz}{dt} = k_2 y; \quad \frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y,$$

en las cuales x, y, z, son las cantidades momentáneas de A, B, C, para una molécula-gramo inicial de A; de modo que constantemente

$$x + y + z = 1.$$

La solución de este sistema es de la forma

$$x = e^{-k_1 t}$$

$$y = \frac{k_1}{k_1 - k_2}\left[e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right]$$

$$z = 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}.$$

La cantidad de SO''_4 libre en una disolución después de un cierto tiempo procede de las moléculas B y C que en ella existan en tal momento; de modo que llamándola a, también medida en moléculas gramos,

$$a = y + 2z,$$

o sustituyendo los valores anteriores de y, z

$$a = 2 + \frac{2k_2 \quad k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}. \qquad [1]$$

De las tres disoluciones estudiadas experimentalmente, cuyos resultados están contenidos en el cuadro precedente, la más adecuada para hacer un ensayo de aplicación de la teoría es la β, pues el de la α tuvo un poco el carácter de estudio preliminar, y en la γ la evaporación se aceleró calentando al baño de maría, con evidente exposición de que se hayan formado sales básicas. Además, es circunstancia favorable el que en ella dispongamos de un mayor número de medidas sobre la porción inicial de la curva.

El cálculo de los coeficientes k_1 y k_2 se puede hacer fácilmente cuando k_1 es mucho mayor que k_2, pues entonces es admisible que para los

valores más altos de t, $e^{-k_1 t}$ sea prácticamente cero; de modo que la expresión de a se reduce a

$$a = 2 - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t}.$$

La justicia de la hipótesis se confirma por el hecho de que la gráfica semilogarítmica de $(2 - a)$ en función de t sea una recta, dentro de los errores presumibles de las medidas y limitándonos a los tres últimos puntos. Su coeficiente angular da

$$k_2 = 0{,}00097.$$

La determinación de k_1 la hemos hecho también gráficamente, pero siguiendo un método de aproximaciones sucesivas. Primeramente supusimos que k_2 es despreciable frente a k_1, con lo cual (1) toma la forma

$$e^{-k_1 t} = 2 - e^{-k_2 t} - a,$$

que permite determinar k_1. El valor así obtenido es 0,060, con el cual calculamos el coeficiente $\frac{k_1}{k_1 - k_2}$, y dedujimos de la ecuación ya completa una segunda aproximación para k_1, que es ya definitiva. Su valor fué

$$k_1 = 0{,}0615.$$

La curva teórica construída con los valores de k_1 y k_2 es la que en la figura 1.ª se dibuja con trazos, mientras la experimental es la llena que pasa por los puntos negros. Es manifiesta la separación que existe entre ambas para la porción central, sin que pueda eliminarse por alteraciones admisibles en los valores de k_1 y k_2. En atención a que los errores presumibles en la medida de la cantidad de anión precipitado lo son por exceso, y en proporción tanto mayor cuanto más grande la cantidad disimulada, el valor de k_2 debe ser poco sensible a ellos, mientras el obtenido para k_1 es probable que sea inferior al que le corresponde en la realidad. Por consiguiente, las diferencias señaladas entre el cálculo y la experiencia no pueden interpretarse por este camino, que más bien las exagera, por lo cual parece lógico atribuirlas a una mayor complejidad que la supuesta en la anterior teoría para las reacciones que se producen en la disolución.

A falta de una interpretación más adecuada de estos fenómenos, hemos tratado la disolución γ por el mismo método, obteniendo para ella los coeficientes

$$k_1 = 0{,}0850 \qquad k_2 = 0{,}00060,$$

que difieren completamente de los precedentes, pero para los cuales la ley de variación teórica se ajusta mejor a los experimentos, según se re-

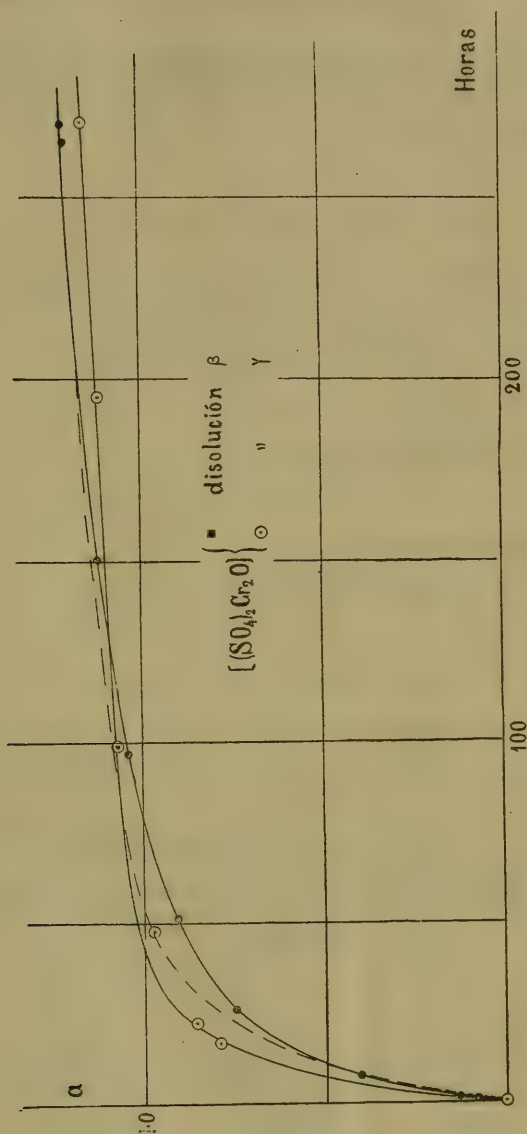


Fig. 1.ª

conoce en la propia figura 1.ª, donde la curva está construída con dichos valores y los puntos rodeados por circunferencias corresponden a los medidos de a. Es interesante señalar que en la misma región de máxima se

paración para la disolución β existe aquí una discordancia apreciable entre la observación y el cálculo; de modo que también en este caso deben existir vestigios de la complejidad adicional de la transformación a que aludimos.

8. Si fijamos ahora la atención en las constantes de Curie, aplicando la ley de las mezclas y llamando C_A, C_B, C_C las referentes a las tres clases de moléculas, se obtiene

$$\begin{aligned} C &= xC_A + yC_B + zC_C \\ &= C_A + (C_B - C_C)y + (C_C - C_A)z, \end{aligned} \qquad [2]$$

de la cual pueden deducirse las referidas constantes, utilizando los valores de y, z calculados, partiendo del SO''_4 precipitado.

Por este camino hemos obtenido para la disolución β

$$C_A = 1{,}564, \quad C_B = 1{,}589, \quad C_C = 1{,}748,$$

que corresponden, respectivamente, a

$$n_A = 17{,}58, \quad n_B = 17{,}72, \quad n_C = 18{,}59.$$

El mismo cálculo para la disolución γ conduce a

$$C_A = 1{,}560, \quad C_B = 1{,}602, \quad C_C = 1{,}809;$$

y

$$n_A = 17{,}56, \quad n_B = 17{,}79, \quad n_C = 18{,}91.$$

Los anteriores coeficientes los hemos calculado empleando el método

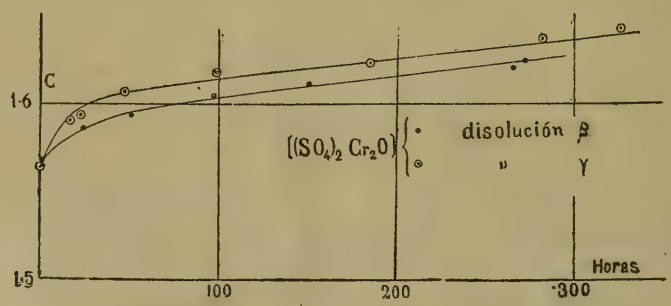


Fig. 2.ª

de Cauchy para la resolución del sistema de ecuaciones (2), cuyos primeros miembros corresponden a todos los valores observados de C. Del grado de precisión logrado se puede juzgar por la figura 2.ª, donde las cur-

vas corresponden a la ecuación (2) con los coeficientes calculados, mientras los puntos son el resultado de las medidas. No creemos necesario insistir sobre la importancia de la evidente conformidad de estos puntos con aquella ley, habida cuenta del modo de llegar hasta la ecuación.

9. Cabe seguir otro método para el cálculo de la constante de Curie. Si en (2) se reemplaza y por su valor deducido de (1), se obtiene

$$C = C'_A + (C'_B - C'_A)a + (C'_A + C'_C - 2C'_B)z. \qquad [3]$$

Esta ecuación interpreta las curvas de la figura 3.ª, cuya porción rectilí-

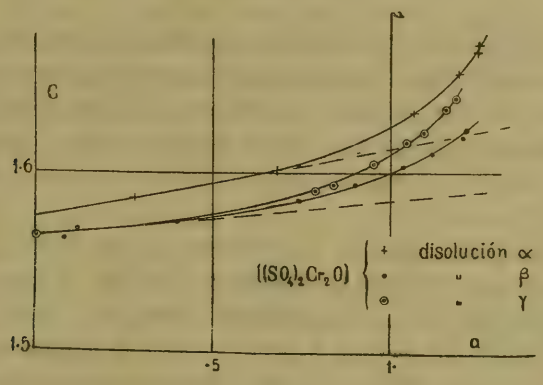


Fig. 3ª

nea inicial da los valores de C'_A y C'_B, mientras para el cálculo de C'_C es necesario conocer z, que puede calcularse en la forma ya dicha.

Para las dos primeras constantes han servido las tangentes en el origen a las curvas (marcadas con líneas de trazos en las figuras), mientras el de C'_C se determinó por el método siguiente: Conocida esta variable para cada uno de los tiempos en que se ha medido C, hemos construído una gráfica utilizándolas como abscisas, y para ordenadas los valores del último término de (3), obtenidos sobre la figura 3.ª El coeficiente angular de la recta así construída da $(C'_A + C'_C - 2C'_B)$, del cual se deduce C'_C, puesto que las otras dos constantes son ya conocidas.

Como las disoluciones β y γ tienen la misma tangente en el origen, los dos valores de C'_A y C'_B deben ser idénticos, y coinciden con los deducidos por el método precedente para la primera de ellas:

$$C'_A = 1{,}563 \quad \text{y} \quad C'_B = 1{,}588.$$

En cuanto a C'_C se obtienen los valores respectivos

$$C'_C\,(1)\begin{cases}\beta & 1{,}724\\ \gamma & 1{,}816\end{cases}\qquad\qquad n'_C\begin{cases}\beta & 18{,}46\\ \gamma & 18{,}95\end{cases}$$

Este es el único método que hemos aplicado a la disolución α, y con él obtuvimos

$$C'_A = 1{,}574,\quad C'_B = 1{,}612,\quad C'_C = 1{,}800,$$

de modo que

$$n'_A = 17{,}64,\quad n'_B = 17{,}85,\quad n'_C = 18{,}81.$$

10. La discusión de los resultados precedentes ofrece un cierto interés. Aunque no puede otorgarse un gran peso a los valores de la constante de Curie determinada por los métodos aplicados antes, principalmente en atención a la inseguridad del proceso químico que hemos supuesto en el seno de las disoluciones, ciertas conclusiones parecen imponerse.

En primer término, la sal A, no electrolito, parece idéntica en los tres casos estudiados, no obstante las diferencias que han existido en sus preparaciones. En cambio, el comportamiento posterior de las disoluciones α y γ es muy distinto que el de la β, pues lo mismo la sal intermedia B, que el producto final de la transformación C, corresponden a constantes magnéticas de valor superior en las primeras que en la segunda. En particular C, para aquéllas, se aproxima al valor de esta constante en las sales crómicas, mientras en la β es sensiblemente más baja. Esto hace pensar en la ruptura del catión $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$, quedando en libertad el $Cr^{\cdots}$, cuando de las disoluciones α y γ se trata, pero el mecanismo de dicho fenómeno dista mucho de ser evidente. Veremos más adelante que el catión $H^{\cdot}$ determina un efecto de esta clase, pero no es fácil admitir en las sales preparadas en la forma descrita la presencia de la cantidad necesaria de ácido libre, aun tratándose de un producto que al parecer es amorfo.

Otra manera de comparar las disoluciones precedentes es atenerse a los valores de los coeficientes k_1 y k_2, o, lo que es equivalente, la proporción de cada una de las sales B y C, que existe en ellas después de un tiempo definido, el mismo para los tres. Así, a las ciento veinte horas que

---

(1) Interesa notar que la media de los valores de C_C y C'_C para β (1,736) coincide bastante bien con la constante del sulfato crómico violeta (1,733).

corresponden a la observación final en la disolución α, se obtiene para cada una de ellas los valores de y, z contenidos en el cuadro siguiente:

Dis.	y	z	Temp. med.
α	0,71	0,265	20°
β	0,910	0,097	15
γ	0,936	0,070	15

Estos números revelan que la producción de la molécula C es mucho más rápida en α que en β y γ. También debe ser más veloz la transformación de A en B, siquiera el valor de y es más pequeño a causa de la pérdida de estas últimas por su transformación en las C. Parece muy probable que el origen de las diferencias en cuestión sea la temperatura a que cada disolución permaneció mientras se produjeron las transformaciones estudiadas, temperatura que se consigna en la última columna del cuadro anterior.

La esencial diferencia en los resultados de la comparación de las tres disoluciones α, β, γ, según el criterio que para ella sirvió de base, es un indicio más de que realmente el cuerpo con que se prepararon no es una especie química definida, sino una mezcla de varias, cuya proporción y naturaleza puede diferir de unas disoluciones a otras, pues se obtuvieron en épocas o condiciones distintas. Entonces dicho se está que la igualdad en los valores de C_A es puramente fortuita. Ya más arriba indicamos (§ 5) que diferencias inapreciables en la preparación de las sales cromosas determinan cambios grandes en la naturaleza del compuesto que se forma cuando aquélla se oxida.

Esta circunstancia impide que podamos considerar resuelto uno de los problemas más interesantes que se ofrecen al estudiar estos complejos, y que ya dije perseguimos en este trabajo: nos referimos a si es o no entero su momento. Desde luego parece no serlo en ninguno de los compuestos A y B, y aun en el C de la disolución β (para las α y γ hemos dicho que el momento magnético es muy próximo de 19,0), pero queda la duda de que se trate de un valor medio de varios compuestos diferentes, tanto más cuanto que entre los resultados de Rosenbohm hay momentos inferiores a los números a que nos referimos.

11. Anteriormente (§ 7) hemos hecho referencia al error que se introduce en la determinación del SO''_4 libre, por precipitación del mismo como sal insoluble. En principio, dicho error es consecuencia del fundamento del método, pues al precipitarse el anión se aleja el sistema químico-

co del estado de equilibrio a que tiende, si bien, tratándose de una reacción lenta, esta influencia no debe ser muy notable.

Aparte de esta causa de error completamente general, es claro que el agente precipitante influye específicamente. Así G. Urbain ha señalado que el $Ba^{\cdot\cdot}$, utilizado exclusivamente en el estudio de las precedentes disoluciones, destruye una mayor proporción del complejo que el clorhidrato de benzidina. Esta circunstancia la hemos comprobado experimentalmente, por lo cual ha sido empleado dicho nuevo reactivo en las siguientes disoluciones; pero las diferencias que pueden proceder de aquí no alteran la marcha general de las transformaciones ya estudiadas.

Más eficaz sería el encontrar un modo de seguir la variación del núme-

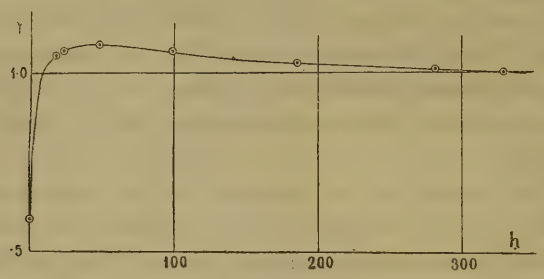


Fig. 4.ª

ro de iones sin alterar el contenido de la disolución. Precisamente con tal fin seguimos los cambios de la conductividad eléctrica en la γ, y en contra de todo lo esperado, obtuvimos, a temperatura constante, la ley de variación que traduce la figura 4.ª, en la cual puede verse una prueba más de la complejidad de los cambios que perseguimos. En las primeras cuarenta y ocho horas se produce un aumento de aquella constante física, de acuerdo con lo que podría calificarse de fenómeno normal; pero a él sigue una disminución indefinida (dentro del período de tiempo en que se ha hallado sometida a estudio) que es completamente incompatible con las hipótesis formuladas para interpretar los fenómenos que en estas disoluciones se producen, pues de ellas se deriva la necesidad de un aumento en la conductividad comparable al que se produce para la constante de Curie. Se revela así la existencia de un proceso que enmascara dicho aumento, y viene de nuevo a la mente el que existan $H^{\cdot}$ que destruyan el $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, convirtiéndole en $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ y H_2O, lo cual trae aparejada la sustitución del catión de gran movilidad $H^{\cdot}$ por el más lento $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$.

12. En varias ocasiones hemos podido observar (4) que la presencia de $(OH)'$ en los complejos determina una depresión de la constante mag-

nética, y ello nos ha llevado a estudiar la conducta de una sal básica expresamente preparada. Para este fin disolvimos hidrato crómico puro en sulfúrico concentrado y, previa filtración, evaporamos al baño de maría hasta consistencia semisólida, desecando luego sobre sulfúrico en frío hasta obtener sal de aspecto vítreo, fragmentable por ligera presión. Su composición es insegura, pero la fórmula más probable parece ser $(SO_4)_2(OH)_5Cr_3$, cuyo radical SO''_4 está al principio totalmente disimulado, apareciendo con una rapidez superior que en el caso de las sales oxicrómicas.

Hemos estudiado tres disoluciones de este tipo que designamos por δ, ε, φ, con los resultados de los siguientes cuadros:

Disolución δ.—*Conc. 0,01848 gr. de sal por gr.*

Tiempos	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO''_4 ap.	γ × const.
1 h 0		1,651	0,66	0,579
4 83		1,665	1,13	0,6675
8 0		1,675	1,24	0,698
24 0		1,681	1,48	0.745
30 17		1,689	1,52	0,755
49 0		1,695	1,66	0,773
79 58		1,707	1,78	0,789
173 25		1.718	1,93	0,808
318 75		1,722	1,98	0,8205
583 0		1,729	1,99	0,837

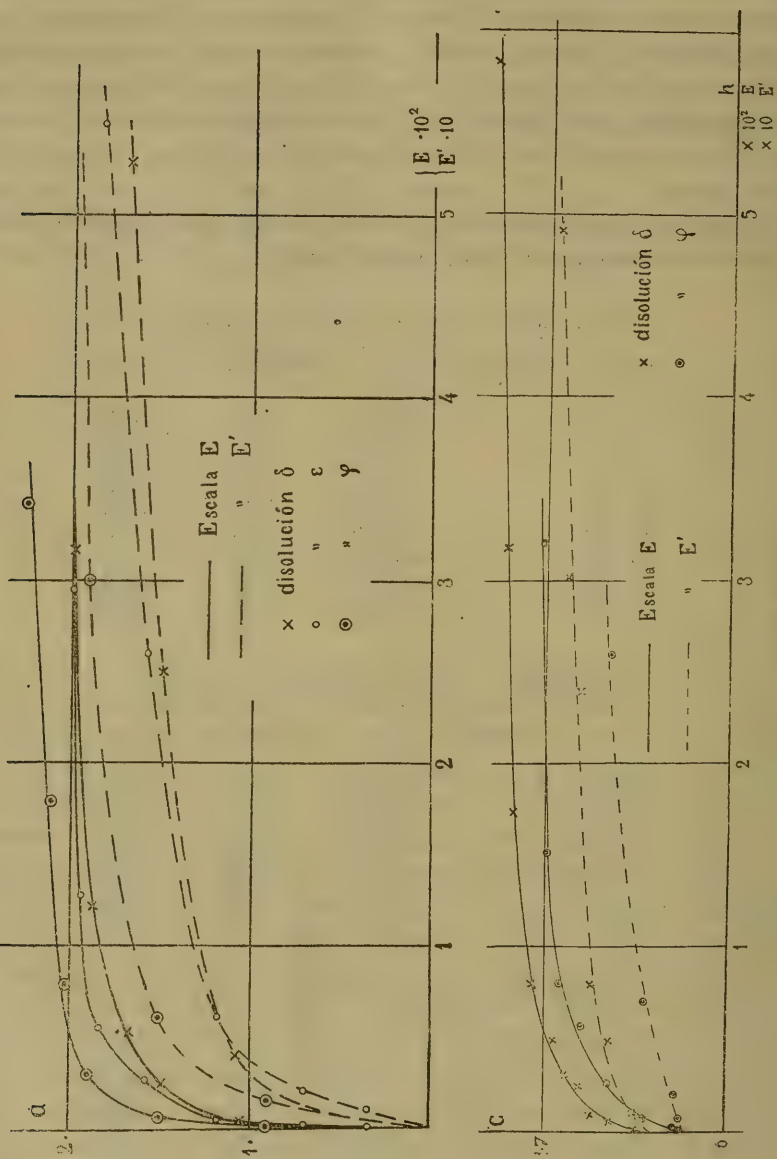
Disolución ε.—*Conc. 0,01262 gr. de sal por gr.*

Tiempos	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO''_4 ap.	γ × const.
0 h 83		1,632	0,32	0,664
6 0		1,661	1,18	0,836
8 17		1,670	1,26	0,853
23 0		1,669	1,53	0.889
30 25		1,679	1,63	0 900
49 67		1,678	1,79	0,913
97 50		1,699	1,92	0,935

Disolución φ.—*Conc. 0,0241 gr. de sal por gr.*

Tiempos	Temp.	$C_{Cr^{\cdots}}$	Mol. SO''_4 ap.	γ × const.
0 h 67		1,625	0,50	0,834
2 0		1,628	1,06	0,925
7 0		1,645	1,55	1,028
26 0		1,665	1,88	1,097
56 50		1,680	1,98	1,130
80 0		1,692	2,03	1,140
151 0		1,699	2,11	1,158
321 0		1,702	2,20	1,169

Hemos realizado varias tentativas para interpretar los fenómenos que aquí se producen de modo análogo a la de los sulfatos oxicrómicos estu-



Figs. 5.ª y 6.ª

diados más arriba. El intento ha sido vano, por lo cual las gráficas de las figuras 5.ª y 6.ª, que se refieren, respectivamente, al aumento progresivo

del anión SO''_4 aparente y a la constante de Curie, son simples curvas de interpolación. No es extraño que así ocurra por la extraordinaria complejidad del sistema químico considerado, ya de manifiesto en las dificultades para encontrar la fórmula bruta que representa su composición centesimal.

De todos modos, es evidente que la existencia de los $(OH)'$ unidos al $Cr^{\cdots}$ deprimen la constante magnética y la hacen más sensible a la presencia de los aniones unidos al átomo metálico por las valencias secundarias.

Es también notorio que la velocidad con que aparece en este caso el anión disimulado, es mucho mayor que para la sal oxicrómica, hasta el punto de que en los dos o tres centenares de horas durante los cuales se

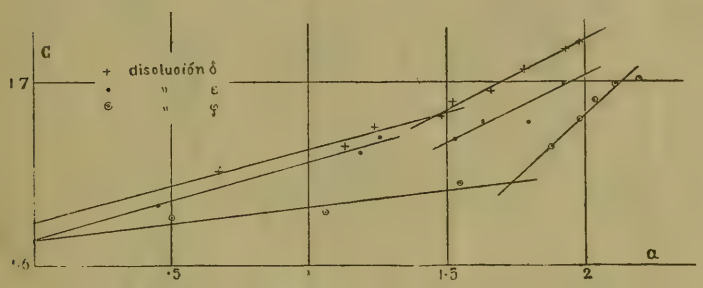


Fig. 7.ª

han seguido los cambios, la sal casi ha alcanzado el estado de equilibrio. Esto hace que durante los primeros momentos el cambio sea tan rápido, que no puede asegurarse el valor inicial de la constante magnética obtenida por extrapolación, aunque ciertamente no difiere mucho de unas disoluciones a otras. Los valores finales están bien definidos en las δ y φ, correspondiendo las respectivas constantes de Curie a 18,49 y 18,34 magnetones. En la disolución ε las medidas magnéticas están afectadas por errores que no permiten definir su ley de variación de modo comparable a las otras dos, pero puede asegurarse que no existen entre ellas diferencias esenciales. De todas suertes, no la hemos incluído entre las gráficas de la figura 6.ª

Por analogía con lo hecho en los sulfatos oxicrómicos, construímos las gráficas de la figura 7.ª donde las abscisas corresponden al SO''_4 precipitable y las ordenadas son los valores respectivos de $C_{Cr^{\cdots}}$. Su forma difiere esencialmente de sus análogas en la figura 3.ª, pues se componen de dos segmentos rectilíneos, que es probable denuncien el predominio de dos

reacciones diferentes al principio y al fin de la transformación. La sustitución de las rectas por una curva única ofrecería dificultades grandes, a menos de atribuirles formas poco satisfactorias.

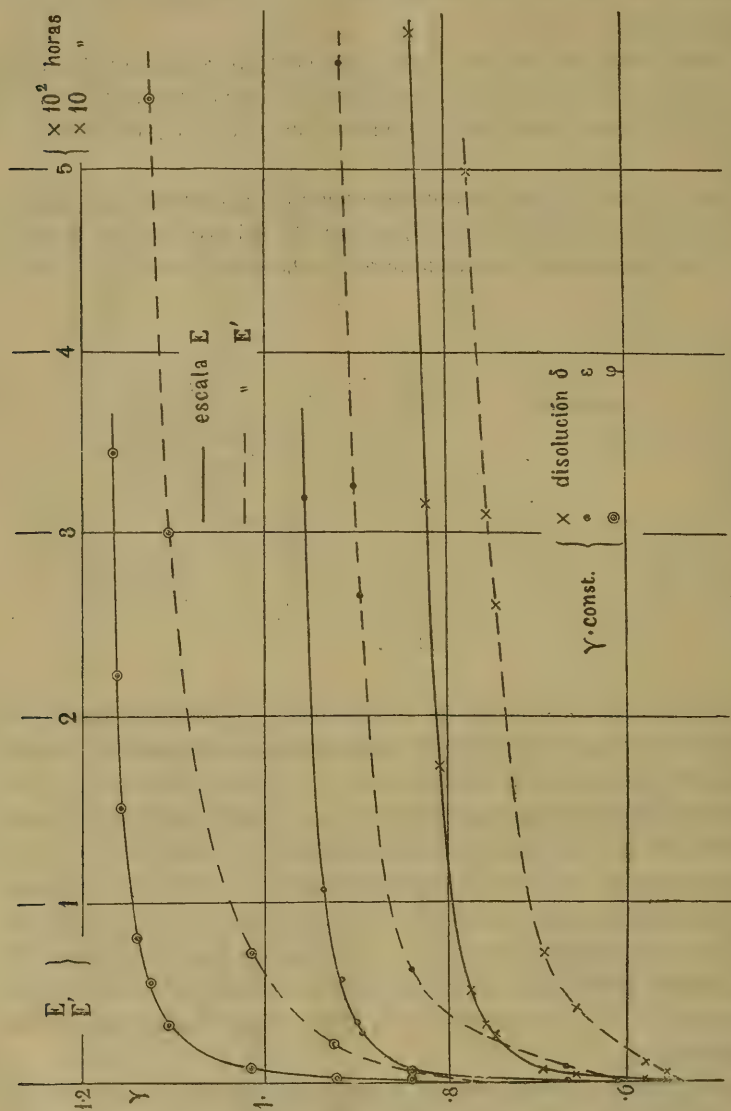


Fig. 8.ª

13. También aquí empleamos la medida de la conductividad eléctrica como indicadora de las transformaciones químicas a que nos venimos refiriendo, con la ventaja ya dicha de no existir peligro de modificación

en el sistema sometido a examen. En el cuadro precedente se consignan valores proporcionales a la conductividad molecular de las disoluciones y en la figura 8.ª se hallan traducidos gráficamente. La variación de γ coincide en este caso con la marcha de a, como debía ocurrir, sin que ofrezcan el máximo que señalamos en las curvas de la figura 4.ª Cuado se compara esta constante con a, construyendo las gráficas de la figura 9.ª, se percibe con mayor evidencia que en la figura 7.ª la descomposición en dos rectas, con la particularidad de que su disposición es muy análoga en las disoluciones δ y ε, pero totalmente diferente en la φ. Es de advertir que hecha la misma comparación en la disolución que llamamos γ anterior-

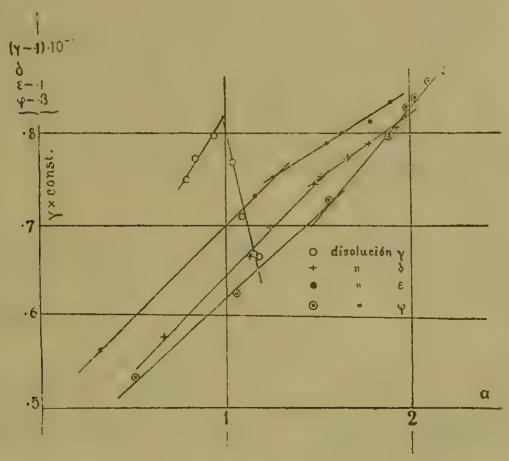


Fig. 9.ª

mente, conduce al mismo resultado, y hasta puede agregarse que la disposición de las rectas es la característica de las δ y ε, aunque más exagerada. En la figura hemos prescindido del valor inicial de la conductividad por su gran distancia del primer punto marcado. Si no existe algún error en dicho punto, la primera porción de la gráfica debe ser curva.

Pudiera verse aquí una indicación relativa al origen de estos procesos. Dijimos, al ocuparnos de la conductividad de γ (§ 11), que su disminución es una consecuencia de la desaparición del $H^{\cdot}$ con la consiguiente destrucción del $(Cr_2O)^{\cdots}$, y aquí cabe pensar en un fenómeno análogo, si bien el $H^{\cdot}$ se emplee en neutralizar los oxhidrilos liberados por el catión complejo.

En cambio, la gráfica de la disolución φ indicaría que dichos oxhidrilos continúan como aniones libres una vez fuera de aquél. A este propósito es bueno advertir que en la preparación de la sal que sirvió para esta disolución última, el hidrato crómico se puso en exceso, de modo que el

ácido quedara completamente saturado; precaución que no se tuvo para la que se empleó en las δ y ε, en las cuales seguramente existía el catión H'.

Cuando se adopta para abscisas de las curvas que representan la variación de $C_{Cr^{\cdots}}$ las conductividades, en vez del anión libre, se obtienen las gráficas de la figura 10, que claramente se hallan también compuestas por segmentos rectilíneos, o muy próximos a tales, demostrando que los fenómenos reflejados por la marcha de la conductividad son también origen de las alteraciones de la sal que cambian su constante magnética. En esta figura merece señalarse la gráfica de la disolución γ por su forma es-

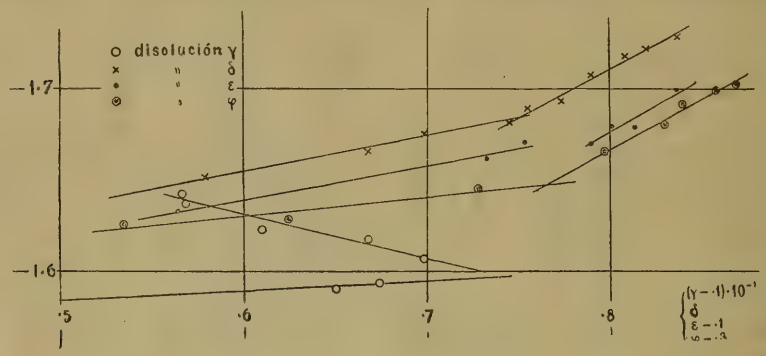


Fig. 10

pecial, y, además, porque el segmento inferior está dibujado, no sólo guiándose por los puntos marcados, sino con el correspondiente a la primera medida, situado bastante fuera del dibujo, a su izquierda.

Es de notar que la comparación de las diversas gráficas a que han dado lugar las disoluciones de que venimos ocupándonos, permiten determinar el origen y error relativo de los diferentes puntos en ellas contenidos, y esta circunstancia ha sido aprovechada en el trazado de las rectas, explicándose con ello algunas dislocaciones que parecen exageradas.

14. En nuestro precedente trabajo iniciamos el estudio de la influencia que sobre la constante magnética de las sales oxicrómicas ejerce la adición de H' en proporciones crecientes. Fuimos conducidos a él por resultados anteriores obtenidos con un sulfato crómico verde en escamas, cuya constante magnética al agregar ácido sulfúrico disminuye rápidamente, para crecer cuando la proporción de ácido es más grande. Extrapolando esta última rama se llega a un valor de $C_{Cr^{\cdots}}$ próximo de 1,640 que corresponde a 18,0 magnetones, cuyo número, no muy distante del de las sales verdes de $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$, sugirió el estudio a que aludo.

Los resultados entonces obtenidos fueron los siguientes:

a) Una serie de disoluciones de sulfato oxicrómico verde con ácido en progresión creciente, hasta que $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}}$ alcanzó un valor próximo de 19. $C_{Cr}{}^{\cdots}$ se mantuvo constante mientras aquella relación fué inferior a 8,9; dió entonces un salto brusco y tomó nuevamente un valor constante hasta el final.

b) Una serie de disoluciones de cloruro oxicrómico verde obtenidas agregando ácido clorhídrico en proporción creciente hasta $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}}$ aproximadamente igual a 8, dió una $C_{Cr}{}^{\cdots}$ invariable.

c) Una serie de disoluciones de sulfato oxicrómico violeta con un contenido de ácido que llegó hasta $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 9{,}9$, con valores constantes de $C_{Cr}{}^{\cdots}$.

d) Una serie de disoluciones del cloruro oxicrómico violeta en la cual $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}}$ llegó hasta 16,7, cuya constante de Curie también se conservó invariable.

La discordancia de conducta de la serie *a)* parecía extraña, y tratamos de descubrir su origen repitiendo su investigación. En el cuadro siguiente se consignan los resultados obtenidos; advirtiendo que la concentración en sal oxicrómica se procuró mantener en las proximidades de 2,032 por 100 mediante la agregación de pequeñas cantidades de otra más concentrada que se mezclaba con el ácido antes de añadirlo.

$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}}$	$C_{Cr}{}^{\cdots}$	Fecha
0,00	1,723	11 octubre.
0,78	1,714	» »
1,60	1,717	12 »
2 34	1,716	» »
3.26	1,710	13 »
4,12	1,693	» »
4,90	1,691	» »
4,36	1,706	14 »
5,16	1,716	» »
6,00	1,720	15 »
7,90	1,724	» »
9,78	1,771	21 »
11,48	1,785	24 »
13,50	1,791	» »
15,54	1,778	» »
16,34	1,753	28 »
19,78	1,764	31 »
26,74	1,783	1 noviembre.
»	1,818	8 »
»	1,810	25 »

La inspección de las dos primeras columnas, y mejor la figura 11, en que se consignan estos resultados y los de la disolución *a*), ponen en evidencia su estrecha analogía, aunque con una mayor irregularidad en los valores de $C_{Cr^{\cdots}}$ esta última. Un ligero análisis de los cuadernos originales de observaciones hizo resaltar la coincidencia de haberse interrumpido la serie de las observaciones durante un intervalo de tiempo relativamente considerable, precisamente cuando el salto brusco se produce. Por esto consignamos en el cuadro anterior la última columna: en ella se reco-

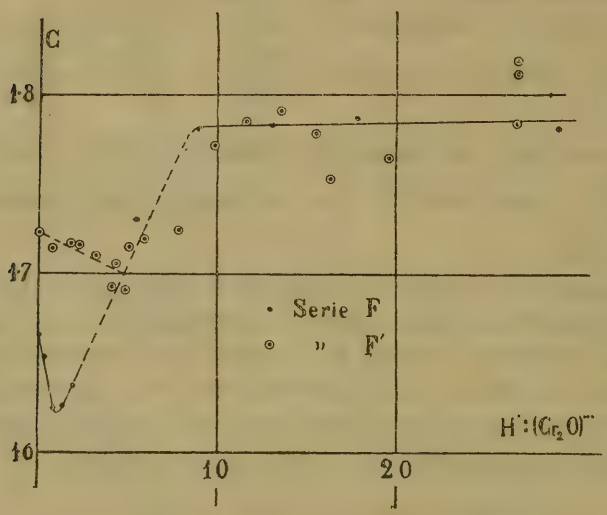


Fig. 11

noce que transcurrieron seis días entre las medidas correspondientes a $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 7{,}90$ y 9,78, intervalo que para la disolución *a*) fué de diez y siete días y correspondió al tránsito en la proporción de ácido de 1,956 a 9,9. Aparte de la interrupción señalada, esta serie de medidas se realizó con mayor irregularidad que la primera, circunstancia que se hace sensible en las medidas. Inversamente, durante las medidas correspondientes a las series que hemos llamado *b*), *c*) y *d*), no hubo interrupciones comparables a las mencionadas para los casos precedentes.

En cuanto a los valores absolutos de $C_{Cr^{\cdots}}$ para la serie de observaciones actuales, son algo superiores a los correspondientes al sulfato verde, sin alcanzar a los de la sal violeta, circunstancia que revela la presencia de una proporción mayor de esta última.

15. La evidente sugestión de una influencia del tiempo transcurrido desde la agregación de ácido hasta el momento de la medida, fué primero confirmada por las nuevas determinaciones de la constante de la disolución correspondiente al 1.° de noviembre, que se consignan al final del cuadro precedente.

Para un estudio más completo de este problema, preparamos las tres disoluciones a que se refieren los cuadros siguientes. El tiempo que en ellas se designa por t_0, se empieza a contar desde la primera agregación de ácido, mientras t_1 y t_2 designan los que transcurren desde nuevas adiciones, que elevan el contenido hasta los valores consignados a la cabeza de las columnas correspondientes.

Disolución α.—*Conc. aprox. 2,06 %.*—$C_{Cr^{\cdots}}$ *sin ác. 1,715*

$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 2,184$		$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 4,28$			$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 26,86$		
t_0	$C_{Cr^{\cdots}}$	t_0	t_1	$C_{Cr^{\cdots}}$	t_0	t_2	$C_{Cr^{\cdots}}$
0h 25	1,694	120h 00	0h 00	1,713	197h 58	0h 00	1,721
1 92	1,692	121 17	1 17	1,705	198 75	1 17	1,715
6 08	1,701	126 08	6 08	1,717	199 67	2 09	1,715
23 75	1,709	150 00	30 00	1,713	203 75	4 17	1,724
96 25	1,722	175 66	55 66	1,718	206 67	9 09	1,723
					222 33	24 75	1,734
					270 92	73 34	1,750
					318 0	120 42	1,760

Disolución β.—*Conc. aprox. 2,06 %*

$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 8,04$		$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 10.00$			$\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 30,16$		
t_0	$C_{Cr^{\cdots}}$	t_0	t_1	$C_{Cr^{\cdots}}$	t_0	t_2	$C_{Cr^{\cdots}}$
0h 15	1,688	334h 00	0h 00	1,749	430h 50	0h 00	1,780
4 00	1,663	336 00	2 00	1,747	432 00	1 50	1,774
23 50	1,685	340 00	6 00	1,751	454 75	24 25	1,788
47 67	1,698	364 58	30 58	1,759	527 16	96 66	1,797
71 83	1,708	406 70	72 70	1,764	604 00	173 50	1,808
95 75	1,713						
167 50	1,726						
215 75	1,736						
311 25	1,741						

Disolución γ.—*Conc. aprox. 2,07.*—$C_{Cr^{\cdots}}$ *sin ác. 1,716.* $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}} = 29,74$

t_0	0h 16	1h 25	2,75	6,08	9,83	24,42	31,75	80,0	104,0
$C_{Cr'''}$	1,683	1,672	1,680	1,695	1,696	1,720	1,728	1,748	1,756

Las porciones de las gráficas dibujadas de puntos se refieren a regiones en que la ley de variación no se halla determinada experimentalmente, o los resultados de las medidas discrepan claramente de la marcha que parece ser la normal. En el primer caso se encuentran las partes finales de las curvas correspondientes a las disoluciones α y γ, y en el segundo, la porción que traduce el intervalo de ciento veintiséis a ciento noventa y ocho horas en la disolución α.

El extremo derecho de la figura reproduce a mayor escala la porción inicial de las gráficas.

La particularidad más interesante que llama la atención en las curvas, es la forma particular de variación de $C_{Cr^{\cdots}}$ inmediatamente después de agregarse una cantidad de ácido, sea inicialmente, sea en el curso de la transformación: siempre se produce un descenso brusco, seguido de un aumento más lento. Cuando la cantidad previa de ácido era pequeña, la forma de variación es la descrita en toda su pureza; pero cuando había ya cantidades grandes, al fenómeno descrito se agrega un aumento brusco de $C_{Cr^{\cdots}}$.

Antes de pasar a un estudio más detallado y bosquejar una interpretación, debemos decir que el conocimiento de estas curvas aclara extraordinariamente la conducta de las disoluciones a que nos hemos referido en el apartado anterior. Desgraciadamente, los cuadernos de observaciones no son bastante explícitos respecto del tiempo transcurrido desde la agregación de una porción de ácido hasta el momento de la medida de $C_{Cr^{\cdots}}$, por lo cual nos es imposible pasar de un juicio de conjunto.

Agregaremos sólo que la constancia atribuída a las series de medidas con las disoluciones *b, c* y *d* no nos parece ya tan evidente, por lo cual en cuanto sigue razonamos prescindiendo de la diferencia entre las sales violetas (sin SO_4'' disimulado) y las verdes (con SO_4'' disimulado).

17. Los fenómenos denunciados por las gráficas de la figura 12 se pueden interpretar admitiendo que la transformación del $(Cr_2O)^{\cdots}$. bajo la acción del $H^{\cdot}$ se produce en dos tiempos.

1.º Un $H^{\cdot}$ que encuentra a un $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$, con energía cinética inferior a un cierto límite, rompe la ligadura de uno de los átomos de Cr con el O, sustituyéndole en la cambinación, de modo que se forma el nuevo catión $[Cr(OH)]^{\cdot\cdot}$ y queda en libertad el $Cr^{\cdots}$, transformación que podemos formular del siguiente modo:

$$H^{\cdot} + [Cr_2O]^{\cdots\cdot} \rightarrow [Cr(OH)]^{\cdot\cdot} + Cr^{\cdots}.$$

Si se quiere penetrar un poco más íntimamente en el mecanismo de esta reacción, se nos ofrece como primer hecho innegable la escasa estabilidad

del edificio electrónico cortical del $Cr^{\cdot\cdot}$, manifestada por la enérgica tendencia a su reorganización en la estructura característica del $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ con

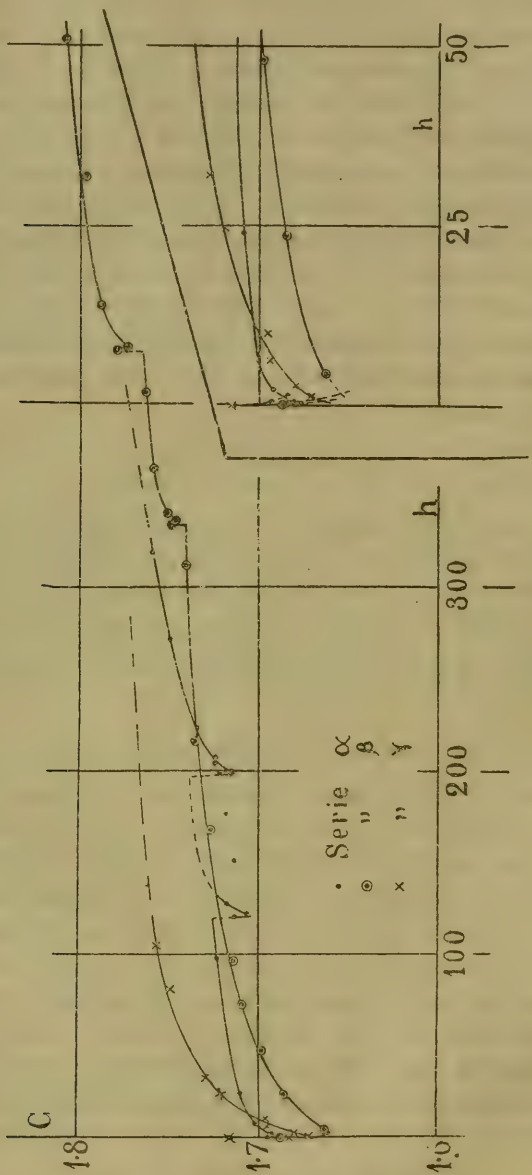


Fig. 12

eliminación de un electrón más. Esto es facilitado por la presencia del O_2 la ruptura de cuya molécula, y subsiguiente formación de los cationes

$(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, corresponde a un desarrollo de energía bastante grande. Es de advertir que en este último complejo, el electrón aludido no alcanza la libertad característica de los de valencia, pues el O forma con los átomos de Cr compuestos con electrones compartidos; de suerte que la fórmula desarrollada del catión, utilizando la notación de Lewis, sería $(Cr : O : Cr)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Sin embargo, la constante magnética que le caracteriza demuestra que la organización de los electrones de los átomos de Cr es la que corresponde al $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, sin duda perturbada por la proximidad del O. Ciertamente, la hipótesis de que el $H^{\cdot}$ elimine uno de los Cr en forma de catión crómico, sustituyéndole en el complejo, obliga a admitir que la estabilidad del enlace entre el O y el Cr es menor que entre el O y el H. El nuevo catión formado deberá tener la constitución $(Cr : O : H)^{\cdot\cdot}$.

Si esta transformación fuese única, es fácil ver, por aplicación de la ley de las mezclas, que la constante de Curie por átomo de Cr estaría definida por la ecuación

$$C = C_x + \left[\frac{C_z + C_y}{2} - C_x\right]x,$$

donde x representa el número de moléculas-gramo de $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ y C_x, C_y, C_z las repetidas constantes para los cationes $^1/_2\ (Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$. Es evidente que, de todos modos, ella debe influir de manera preponderante en la porción inicial de la curva de transformación; de donde se desprende que aquellas constantes han de satisfacer a la condición

$$C_z + C_y - 2C_x < 0,$$

que, traducida al lenguaje vulgar, significa que la introducción del $(OH)'$ en el catión deprime el magnetismo atómico más que la formación del $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Si las fórmulas desarrolladas que hemos atribuído más arriba a estos complejos responden a la realidad, no és extraño que así suceda, pues la repulsión de los dos Cr es mayor que la que puede existir entre el Cr y el H, circunstancia que disminuye la influencia perturbadora del O sobre la organización electrónica del Cr en el caso del $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, relativamente al $(CrOH)^{\cdot\cdot}$.

2.° Cuando un nuevo $H^{\cdot}$ encuentra al $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, por un mecanismo análogo al descrito antes sustituye al segundo Cr, según la transformación

$$H^{\cdot} + (CrOH)^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O.$$

Seguramente la probabilidad de que esta reacción se produzca por encuentro del $H^{\cdot}$ con el $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, es menor, en igualdad de todas las cir-

cunstancias, que para el caso del $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$. En efecto: dicha probabilidad depende de la posición del $H^{\cdot}$ respecto del ión complejo en el momento del encuentro, y es notorio que lo que pudiéramos llamar área útil de la superficie del $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, ha de ser menor que la correspondiente en el $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$. Así, pues, esta última reacción será más lenta que la primera, aunque no en proporción muy grande.

Un análisis superficial de las curvas sugiere una conclusión opuesta, en vista de la rapidez con que cae la primera porción; pero cuando se realiza un estudio más cuidadoso, se comprueba que la diferencia de velocidades no es grande; al menos no basta para que la primera transformación se produzca casi totalmente antes de que la segunda intervenga en cantidad apreciable.

En efecto: fijemos la atención en la tangente en el origen de las curvas obtenidas para las disoluciones α, β, γ. Para determinar su inclinación, elegiremos los valores de C obtenidos antes e inmediatamente después de la agregación del ácido. El primero es idéntico para las tres disoluciones, pues la sal utilizada es la misma, a más de la prueba directa suministrada por las medidas en las α y γ. En cuanto al segundo, conviene tener en cuenta que el tiempo que figura inscrito en los cuadros corresponde al comienzo de la determinación de C, mientras el valor de esta constante que se consigna es la media de ocho medidas, en las cuales se invierte un promedio de veinte minutos, o sean 0 h. 30. Así, pues, la rapidez obtenida para los cambios en esta región será más aproximada a la verdad atribuyendo cada C a un tiempo 0 h. 15 posterior al que le asignan los cuadros. De este modo resultan los siguientes cambios iniciales por hora en las tres disoluciones

$$\alpha \quad -0{,}026,$$

$$\beta \quad -0{,}046 \quad \frac{\beta}{\alpha} = 1{,}77,$$

$$\gamma \quad -0{,}054 \quad \frac{\gamma}{\alpha} = 2{,}06.$$

El crecimiento del coeficiente angular de la tangente en el origen es evidente, pero no tan grande como correspondería a los valores de x, calculados por la ecuación que rige la reacción bimolecular que hemos considerado como primera transformación, pues dicho coeficiente es proporcional a $\frac{H^{\cdot}}{(Cr_2O)^{\cdots\cdot}}$ y, por tanto, se obtiene para $\frac{\beta}{\alpha}$ y $\frac{\gamma}{\alpha}$, 3,68 y 13,6, respectivamente. Sin duda, el origen de esta discordancia está en que ya al hacer la primera determinación de la constante magnética, una cantidad

apreciable de $(CrOH)^{\cdot\cdot}$ ha sido destruída por el $H^{\cdot}$, de modo que la hipótesis de una separación de las dos transformaciones es inaceptable.

Un argumento más concluyente estriba en los fenómenos que se producen al adicionar nuevas cantidades de ácido a una disolución que no se ha transformado completamente. Ya hemos dicho que las gráficas de la figura 12 revelan que cuando la cantidad de ácido previamente agregada era pequeña, así como el tiempo que había durado su acción (adiciones a la disolución α), se produce un descenso brusco, al cual sigue un aumento indefinido y más lento. Por el contrario, en el caso de la disolución β, para la cual la cantidad inicial de ácido fué bastante mayor, e igualmente el tiempo transcurrido hasta la nueva adición, se produce primero un aumento brusco de $C_{Cr}{}^{\cdot\cdot}$; sigue un ligero descenso bien señalado, y luego vuelve a aumentar con la lentitud de antes.

Todas estas particularidades se explican bien, al menos desde el punto de vista cualitativo, suponiendo que las dos transformaciones a que nos venimos refiriendo duran tiempos comparables; esto es, que sus velocidades de reacción son del mismo orden de magnitud, siquiera la primera francamente mayor que la segunda. Entonces, es natural que, si queda cantidad grande de $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ al agregar nuevos $H^{\cdot}$, se acelere al principio su transformación más que la del $(CrOH)^{\cdot}$, hasta que la concentración de este último es bastante para hacerla prevalecer, con el consiguiente incremento en la constante de Curie. Si, por el contrario, en el momento de aumentar el contenido de ácido queda poco $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ los $H^{\cdot}$ aceleran más marcadamente la destrucción del $(CrOH)^{\cdot\cdot}$, empobreciéndose en él la disolución hasta el punto de hacer sensible el efecto provocado por la acción sobre el $(Cr_2O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. A partir de aquí, las condiciones son análogas al momento inicial.

En definitiva, llegamos a la conclusión de que el problema que nos ocupa ha de tratarse suponiendo dos reacciones bimoleculares sucesivas, cuyas velocidades difieren poco entre sí. Para llegar por este camino a la determinación de las constantes de Curie de los diferentes cationes a que nos hemos venido refiriendo, sería menester que conociéramos en cada momento las cantidades de los mismos presentes, a las cuales no podemos llegar con solos los datos suministrados por las medidas magnéticas; ni siquiera utilizando el valor bien determinado de $C_z(1{,}826)$, y el que podemos considerar probable de $C_x(1{,}736)$ según las anteriores determinaciones (§ 10).

Para avanzar más en este estudio sería indispensable la medida simultánea de otras constantes físicas, que suministren nuevas ecuaciones de condición.

CONCLUSIONES

1.ª Las medidas de Rosenbohm en los complejos crómicos han sido recalculadas deduciendo el momento del $Cr^{\cdots}$. De 36 complejos simples, sólo dos dan números francamente fraccionarios (14,3 y 19,4); para los restantes, el momento es una o dos décimas inferior a los enteros 19, 20, 18 y 17: 25 corresponden al primero, 4 al segundo, 3 al tercero y 2 al último. Parece probable que los números enteros señalen configuraciones de equilibrio del sistema electrónico del átomo, mientras la depresión del momento respecto de ellos sea debido a la influencia de los átomos unidos al $Cr^{\cdots}$.

En los complejos dobles, el momento es francamente fraccionario.

2.ª Baltá demostró que los cloruros violeta y verde de $Cr^{\cdots}$ tienen igual constante magnética, de modo que la presencia de aniones disimulados en el catión no altera el momento del $Cr^{\cdots}$. En este trabajo se ha generalizado esta ley al caso del complejo no electrolito.

3.ª Para la investigación de la influencia que los enlaces atómicos pueda ejercer sobre la constante magnética, tiene especial interés el $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$ que se obtiene oxidando las sales cromosas. En un trabajo anterior se demostró que el momento de cada $Cr^{\cdots}$ en este complejo es del mismo orden de magnitud que cuando se encuentra libre, siquiera exista una depresión evidente que hace su momento magnético fraccionario. Sin embargo, los valores obtenidos son muy variables, aun sin existir diferencias apreciables en la preparación. Este extremo ha sido aquí estudiado con mayor atención, pero idéntico fruto, en cuanto se refiere a la temperatura a que la oxidación se produce.

4.ª El catión oxicrómico difiere esencialmente del crómico respecto a la sensibilidad para los aniones disimulados, pues en él cambia la constante de Curie con el número de éstos. Un complejo no-electrolito en disolución se transforma progresivamente, de modo que la velocidad con que crece la cantidad de anión precipitable se puede interpretar aproximadamente suponiendo que se produce la ruptura sucesiva de los dos complejos $[(SO_4)_2Cr_2O]$ y $(SO_4Cr_2O)^{\cdot\cdot}$. Si en esta hipótesis se calculan los momentos de cada uno de ellos, y del $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$, se hallan números francamente fraccionarios para los dos primeros, mientras el último dió en dos de las disoluciones valores próximos al del $Cr^{\cdots}$, y en una tercera también un número fraccionario. Sin embargo, cabe la duda de que los

cuerpos disueltos sean mezclas de especies químicas, en vez de la sal única que se ha supuesto.

5.ª Existe una cierta analogía entre las sales oxicrómicas, respecto de la sensibilidad de $C_{Cr^{\cdots}}$ para los aniones disimulados, siquiera la transformación es en las últimas más rápida. No es posible obtener una interpretación teórica de la ley de transformación, juzgada por el anión precipitable, la constante C y la conductividad eléctrica. Cuando se elimina el tiempo comparando entre sí dos de estas magnitudes, se obtienen gráficas compuestas de segmentos rectilíneos.

6.ª La presencia del $H^{\cdot}$ parece destruir los cationes oxicrómicos mediante las dos reacciones bimoleculares sucesivas:

$$H^{\cdot} + (Cr : O : Cr)^{\cdots\cdot} \rightarrow (Cr : O : H)^{\cdot\cdot} + Cr^{\cdots}$$

$$H^{\cdot} + (Cr : O : H)^{\cdot\cdot} \rightarrow Cr^{\cdots} + H_2O.$$

La primera de estas reacciones va acompañada de una depresión de la constante magnética, sin duda por la presencia del grupo OH a que acabamos de aludir, mientras la segunda se produce con aumento de aquélla.

Desgraciadamente, no es posible con los datos aquí reunidos comprobar cuantitativamente esta teoría; pero el hecho de que los cambios del momento magnético que aquí se producen se hallen limitados por los enteros 19 y 18, a cuyo último número tiende la segunda porción de la curva prolongada hasta el eje de las ordenadas, no está muy de acuerdo con un valor entero del momento del $Cr^{\cdots}$ en el $(Cr_2O)^{\cdots\cdot}$.

(Laboratorio de Investigaciones físicas.)

BIFENILO

Historia y preparación de sus derivados

por

Juan Ferrer Tomás

(Presentado en la sesión de 15 de noviembre de 1922 por el académico don José Rodríguez Mourelo)

Desde que Berthelot, en el curso de sus clásicas investigaciones sobre las reacciones pirogenadas, demostró que haciendo pasar vapores de benceno por un tubo de porcelana calentado al rojo se formaba bifenilo, numerosos investigadores se han dedicado al estudio de esta reacción. Según Berthelot (1), pasando el benceno con la velocidad de un gramo por minuto, se obtiene hidrógeno y un líquido, del que aisló el bifenilo y otros hidrocarburos. Y para el mismo químico no se forma naftaleno.

Schultz (2) perfeccionó el procedimiento de Berthelot y estudió la influencia de la velocidad y de la temperatura. En lugar de un tubo de porcelana, utilizó un tubo de hierro calentado, en el cual hacía caer el benceno con una velocidad de una gota cada tres segundos. El obtenido llegó al 60 por 100. El mismo autor (3) analizó también los productos breosos recogidos con el bifenilo, identificando el *p*- y el *m*-difenilbenceno.

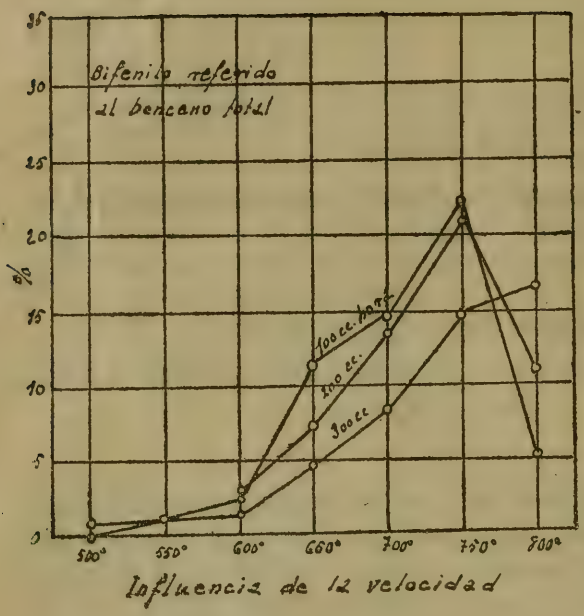
Luddens (4) se valió de una corriente de CO_2 para arrastrar los vapores a lo largo del tubo, procedimiento seguido asimismo por Hübner (5).

Schmidt y Schultz (6) hicieron una investigación muy detenida acerca de los productos breosos de la descomposición del benceno, aislando bifenilo, *p*- y *m*-difenilbenceno, trifenileno y benceritrina.

Según Haber (7), la descomposición del benceno no se realiza a tempera-

---

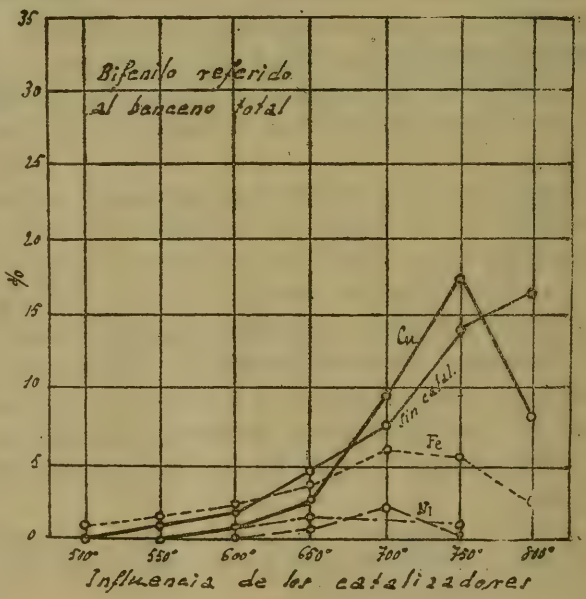
(1) *Ann. de Chim.* (4), *9*, 445 (1886); (4), 12, 185 (1867).
(2) B. *5*, 682 (1872); *Ann. 174*, 201 (1874); B. *9*, 547 (1876).
(3) *Ann.*, *174*, 230 (1874).
(4) B. *8*, 870 (1875).
(5) *Ann.*, *209*, 339 (1881).
(6) *Ann.*, *203*, 118 (1880).
(7) J. Gasbel, *39*, 337-382, 395-399, 435-439, etc. (1896).



turas menores de 900°, y no se forma bifenilo sino sobre los 1.000°. (Tan extrañas condiciones, que no hemos podido leer en la Memoria original, hállanse en contradicción con los resultados obtenidos por la mayoría de los otros autores.) Haber afirma también que no obtuvo naftaleno.

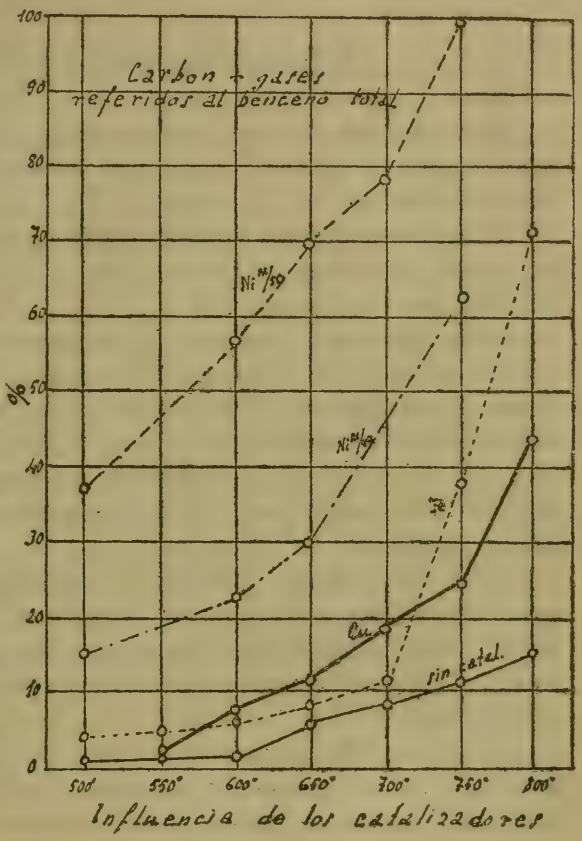
Más modernamente, Ipatieff (1) asegura que el benceno en presencia del hierro genera el bifenilo sobre los 600°.

Para Smith y Lewcock (2), el rendimiento de bifenilo no aumenta operando a temperaturas superiores a 720°. Rittman, Byron y Egloff (3) dicen que haciendo pasar benceno por un tubo de hierro con una velocidad de 200 c. c. por hora, a diversas temperaturas y presiones, se forma naftalina e indudablemente bifenilo, aunque no lo aislaron.



(1) *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, *39*, 681 (1907).
(2) *J. Chem. Soc.*, *101*, 1.453-1.458 (1912).
(3) *J. of ind. a. eng. chem.*, *7*, 1.019 (1915).

Recientemente Zanetti y Egloff (1) realizaron un trabajo muy detenido relativo a la descomposición pirogenada del benceno, estudiando la influencia de la temperatura, de la velocidad y de los catalizadores metálicos. Conforme dicen estos investigadores, se forman carbón, hidrógeno, bifenilo y una pequeña cantidad de alquitranes, constituídos esencialmente por difenilbencenos. Entre los productos de descomposición del benceno no observaron la presencia de naftalina. La influencia de la velocidad, de la temperatura y de los catalizadores está de manifiesto en los cuadros adjuntos.



Zanetti y Egloff no estudiaron la acción del platino. Ensayos efectuados hace años en este Laboratorio demostraron que dicho catalizador determina la descomposición casi completa del benceno en hidrógeno y carbón.

Este mecanismo de formación del bifenilo hace presumir la presencia de tal hidrocarburo en el alquitrán de la hulla. Fittig y Büchner (2) aislaron de un alquitrán líquido, recogido por Greiff como producto secundario de la obtención del antraceno, un producto cristalino de p. f. = 70° — 71° y p. eb. = = 245 — 250°, que caracterizaron como bifenilo, aunque sin hacer su

(1) *J. of ind. a. eng. chem.*, *9*, 357 (1917).
(2) B. *8*, 22 (1875).

análisis. Este resultado, que una comunicación posterior de Reingruber (1) hizo dudoso por lo menos, fué confirmado más tarde, de modo irrefutable, por Schulze (2).

Métodos de obtención del bifenilo

Además del procedimiento clásico, cuya historia acabamos de resumir, existen numerosos métodos, más o menos prácticos, muchos de los cuales pueden extenderse a sus derivados.

La deshidrogenación pirogenada del benceno puede también efectuarse por contacto de sus vapores con un alambre de platino enrojecido mediante la corriente eléctrica (3).

Este procedimiento, ensayado en este Laboratorio, resulta poco práctico, porque el platino cataliza la descomposición del benceno en hidrógeno y carbono, que se deposita sobre el metal, convirtiéndose en grafito muy duro. Por ello disminuye la resistencia, siendo necesario dar más intensidad a la corriente para mantener la temperatura. Finalmente, se forma carburo de platino, muy frágil, estropeándose el alambre al cabo de poco tiempo.

De los demás métodos, citaremos, en primer lugar, la acción del sodio sobre el bromobenceno en disolución etérea, reacción utilizada por Fittig (4) cuando lo obtuvo la primera vez en 1862.

De un modo análogo reacciona el cobre en polvo fino calentándolo con el iodobenceno a 220°.

Christomanos (5) obtuvo el bifenilo tratando el fenol con potasio a 240°. Laurent y Chancel (6), haciendo pasar vapores de benzoato amónico sobre barita al rojo. También Chancel (7) por destilación del benzoato potásico con cal potasada. Chancel (8) y Bröner (9) lo obtuvieron, junto con benzo-

---

(1) *Ann. chem. pharm.*, *206*, 167.
(2) B. *17*, 1.203 (1884).
(3) *Ztschr. f. Electrochem.*, VII, 903.
(4) *Ann.*, *124*, 276 (1862).
(5) B. *9*, 83 (1876).
(6) J. 1849, 327.
(7) J. 1849, 326.
(8) A. *80*, 287 (1851).
(9) A. *151*, 50 (1869).

fenona, por destilación del benzoato cálcico. Anschütz y Schultz (1), calentando al rojo el anhídrido ftálico.

Según Smith (2) y Aronhein (3) haciendo pasar una mezcla de vapores de benceno y de cloruro estánico por un tubo calentado al rojo, se forma bifenilo junto con cloruro estanoso y ácido clorhídrico.

Pero este método, que da buenos rendimientos, es engorroso en la práctica.

Partiendo de las sales de diazobenceno, puede llegarse al bifenilo por distintos caminos. Culmann y Gasiorowsky (4) lo obtuvieron, aunque con escasos rendimientos, por reducción del cloruro o formiato de diazobenceno con cloruro estanoso.

Gattermann (5) obtuvo este hidrocarburo, con un rendimiento de 22 por 100, de la anilina necesaria, haciendo actuar alcohol y cobre en polvo sobre una sal de diazobenceno. Con este procedimiento hemos logrado, en nuestros ensayos, un bifenilo muy puro; pero resulta poco económico a causa de las cantidades considerables de alcohol y cobre reducido necesarias.

Según Möhlau y Berger (6), calentando cloruro o sulfato de diazobenceno con benceno, en presencia de cloruro de aluminio, se forma bifenilo con rendimiento del 33 por 100 de la anilina empleada.

Knoevenagel (7) hace actuar el polvo de cobre sobre una disolución de sulfato de diazobenceno en anhídrido acético, obteniendo bifenilo con rendimiento del 50 por 100.

Según Beeson (8), se forma este hidrocarburo tratando el nitrato de diazobenceno con alcohol metílico y carbonato sódico anhidro. Bamberger (9) lo prepara haciendo actuar el derivado potásico del hidrato de isodiazobenceno sobre una mezcla de ácido acético y benceno, y también mediante la acción de la nitrosoacetanilida sobre el benceno (10).

---

(1) A. *196*, 48 (1879).
(2) B. *9*, 467 (1876); *12*, 722 (1879).
(3) B. *9*, 1.898 (1876).
(4) J. pr. *40*, 97 (1889); B. *23*, 1.227 (1890).
(5) B. *23*, 1.226 (1890).
(6) B. *26*, 1.997 (1893).
(7) B. *28*, 2.049 (1895).
(8) Am. *16*, 253 (1894).
(9) B. *28*, 406 (1894).
(10) B. *30*, 368 (1897).

Derivados del bifenilo

Los derivados más importantes del bifenilo no se han obtenido por tratamiento directo del hidrocarburo, sino a partir de ciertos derivados del benceno. Sin embargo, con el hidrocarburo pueden obtenerse directamente derivados clorados, nitrados y sulfónicos, efectuándose la sustitución en uno de los dos núcleos bencénicos o en ambos, según las condiciones del experimento. Las posiciones más favorecidas son las 4 y 4'. Así, actuando el bromo sobre el bifenilo, se logra el 4-bromo-bifenilo, el cual nitrado, da el 4-4'-bromo-nitrobifenilo (1). En muchos casos el bifenilo acciona como un benceno sustituído, en el cual el grupo fenilo, a pesar de su carácter negativo, orienta muchas veces hacia las posiciones *orto* y *para*. Así, por ejemplo, nitrando el bifenilo en disolución acética con ácido nítrico fumante, se obtienen el *o*- y el *p*-nitrobifenilo. Otro ejemplo muy interesante lo ofrece la acción del ácido nitroso sobre el *p*-dimetilaminobifenilo, cuyo estudio constituye el principal objeto de este trabajo. Se forma el 3-nitro-4-dimetilaminobifenilo de modo análogo a lo que sucede con la mayoría de las dimetilanilinas cuya posición *para* está ocupada.

Hemos dicho antes que numerosos derivados del bifenilo pueden obtenerse a partir de ciertos derivados bencénicos. Ejemplos de ello son: la conocidísima transposición del hidrazobenceno en bencidina y la oxidación de algunos fenoles, como el fenol ordinario, la resorcina y la hidroquinona (2). (La coloración azul que se obtiene en la reacción del cinc mediante una disolución etérea de resorcina (3), se debe muy probablemente a la formación, por un sistema de oxidación, de derivados del bifelino.) Oxidando la dimetilanilina con ácido sulfúrico concentrado o con PbO_2, Michler y Pattinson (4) obtuvieron la tetrametilbencidina. Por oxidación de ciertos azoicos del benceno se forman, como es sabido, tetrazoderivados del bifenilo. De este modo se llegó al rojo Congo, tratando el benceno-azo-ácido naftiónico con $KMnO_4$ y H_2SO_4.

---

(1) Schultz, *Ann.*, *174*, 201 (1874); Schmidt y Schultz, íd., *207*, 320 (1881).
(2) Barth. *Ann.*, *156*, 95 (1870); Nietzky y Bernhard, B. *31*, 1.334 (1898).
(3) Del Campo, *An. Soc. Esp. Fís. y Quim.*, *7*, 63 (1909); *8*, 279 (1910).
(4) B. *14*, 2.162 y 2.164 (1881).

Ya hemos visto, al hablar del bifenilo, que este hidrocarburo, al igual de muchos de sus derivados, pueden obtenerse por varios métodos partiendo de las sales de diazobenceno.

Según Kühling (1), las sales alcalinas de los compuestos isodiazoicos reaccionan con los hidrocarburos aromáticos en presencia de un cloruro de ácido, formándose productos de condensación, con intermedio del compuesto $C_6H_5N = NO . CO . R$. Bamberger (2) demostró que no es necesario añadir ningún cloruro de ácido como agente de condensación, bastando partir simplemente del hidrato de isodiazobenceno libre. Respecto de la constitución de estos compuestos, supone Kühling (3) que el resto del diazoico entra en posición *para*, respecto del grupo substituyente en el núcleo del benceno, si bien experimentos realizados posteriormente por el mismo autor (4), demuestran que, además del derivado *di-para,* se forma también el *orto-para.*

Sabido es que la nitroso-acetanilida, lo mismo que otras nitrosoanilidas, se porta en muchas reacciones como un diazoico (saponificación con los álcalis (5), copulación con fenoles y aminas (6). Fundándose en estos hechos estudió Bamberger (7) la acción de la nitrosoacetanilida sobre el benceno, encontrando que ambos cuerpos reaccionan a la temperatura ordinaria, con formación de bifenilo y ácido acético y desprendimiento de nitrógeno. Las *p*-cloro- y *p*-bromo-nitrosoacetanilidas dan la misma reacción, obteniéndose los correspondientes derivados del bifenilo.

Acción del ácido nitroso sobre las aminas terciarias aromáticas

Como se sabe, el ácido nitroso reacciona con la dimetilanilina dando la *p*-nitrosodimetilanilina.

Hemos estudiado la acción del ácido nitroso sobre el dimetilaminobifenilo. Este compuesto y la dimetilanilina no son en realidad comparables,

---

(1) B. *28*, 42 (1895).
(2) B. *28*, 403 (1895).
(3) B. *28*, 523 (1895).
(4) B. *29*, 165 (1896).
(5) Bamberger, B. *27*, 915 (1894).
(6) Pechmann, B. *27*, 657 (1894); Bamberger, íd., 916, 3.420.
(7) B. *30*, 367 (1897).

como no lo son la anilina y el aminobifenilo. La comparación puede hacerse más bien entre los derivados *para*, por ejemplo, la *p*-toluidina o la dimetil-*p*-toluidina y los citados derivados del bifenilo. Citemos, entre otros ejemplos, la nitración del acetilaminobifenilo, que no produce el derivado 4', sino el nitro-3, acetilamino-4, bifenilo o el dinitro-3, 5, acetilamino-4, bifenilo.

Aunque el dimetilaminobifenilo no se condensa, como era de esperar, con el benzaldehido, ni con la cetona Michler, ni con las sales de diazonio, reacciona de un modo limpio con el ácido nitroso, dando un compuesto perfectamente definido, fácil de aislar y que se estudió con detenimiento. La descripción se hace en la parte experimental.

Por su composición no podía afirmarse si era un nitro o un nitrosoderivado, aunque aquélla respondía mejor a lo primero. No daba las reacciones de los nitrosoderivados, pues había que calentarlo mucho con la fenilhidracina para que hubiese reacción. No reaccionaba tampoco con la hidroxilamina y el naftol. En cambio, reducía fácilmente el $KMnO_4$. Se obtiene también por nitración, en determinadas condiciones, del dimetilaminobifenilo. Reducido, da una amina primaria y no hidracina; oxidado con CrO_3, se obtiene ácido benzoico, señal de que los dos radicales están en el mismo núcleo bencénico; oxidado con $KMnO_4$, se obtiene un cuerpo bien cristalizado que se diferencia del primitivo por un $(-CH_2)''$ de menos Este cuerpo, cuya composición responde a la del metilamino-nitrobifenilo, se obtiene asimismo metilando el 3-nitro-4-aminobifenilo. Por todas estas razones se afirma que al reaccionar el ácido nitroso sobre el dimetilaminobifenilo se obtiene el nitro-3-dimetilamino-4-bifenilo.

Este caso no es nuevo ni único. En efecto, el dimetilaminobifenilo no es más que una dimetilanilina con la posición *para* ocupada (sería la *p*-fenil-dimetilanilina); convenía ver cómo reaccionaban otras dimetilanilinas en estas condiciones y se han encontrado, entre la bibliografía, los casos siguientes:

Según Wurster y Schobig (1), haciendo actuar un exceso de nitrito sódico sobre una disolución acética de *tetrametilparafenilendiamina* se obtiene una *nitronitrosamina*, cuya constitución no fijan dichos autores.

Por la acción del ácido nitroso sobre el *ácido dimetilanilinsulfónico* $(CH_3)_2\overset{1}{N}C_6H_4 - \overset{4}{S}O_3H$, Michler y Walder (2) obtuvieron mononitrodimetilanilina y *ácido nitro-dimetilanilinsulfónico*. Los autores no fijaron la posición del grupo $N = O_2$.

---

(1) B. *12*, 1.811 (1879).
(2) B. *14*, 2.176 (1881).

Michler y Pattinson (1) comunican que por la acción del nitrito sódico sobre una disolución chorhídrica de *tetrametilbencidina,* se forma una *dinitrotetrametilbencidina,* sin que determinen tampoco la constitución de este cuerpo.

Haciendo reaccionar el nitrito sódico sobre el *tetrametildiamidotolueno* $\overset{1}{C}H_3 - C_6H_3 - [N(\overset{3\text{-}4}{C}H_3)_2]_2$, obtuvo St. Niementowsky (2) un *nitroderivado* cuya constitución no determinó.

Herzberg y Polonowsky (3), rectificando un trabajo de Bischoff (4), demostraron que por la acción del ácido nitroso sobre la cetona Michler se obtiene una mononitrosamina. Los mismos autores (5) encontraron que las leucobases del verde malaquita y del cristal violeta reaccionan de modo análogo a la cetona Michler, formándose además con este último un *nitroderivado.*

Tratando la disolución clorhídrica del *éter etílico del ácido dimetilpara fenilendiaminoxámico*

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - NH - CO - COOC_2H_5$$

por un exceso de nitrito sódico, obtuvieron Wurster y Sendtner (6) un *nitroderivado,* al cual asignaron la constitución

$$(CH_3)_2\overset{1}{N} - C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)\overset{4}{N}H - CO - COOC_2H_5.$$

Más tarde demostró Pinnow (7), de modo convincente, que el grupo NO_2 entraba en posición *orto,* respecto del N unido a los dos metilos.

Pinnow (8), continuando un trabajo de M. Uibrig (9), encontró que mediante la acción del ácido nitroso sobre el *tetrametildiaminodifenilmetano* se forma, además de para-nitrodimetilanilina (la formación de

---

(1) B. *14,* 2.164 (1881); *17,* 118 (1884).
(2) B. *20,* 1890 (1887).
(3) B. *24,* 3.197 (1891).
(4) B. *21,* 2.452 (1.888); *22,* 337 (1889).
(5) L. c.
(6) B. *12,* 1.804 (1879).
(7) B. *27,* 604 (1894).
(8) B. *27,* 3.161 (1894).
(9) *Inaug. Diss.* Berlín, oct. 1892.

este cuerpo había ya sido observada antes de M. Uibrig por Herzberg y Polonowsky) (1) y otros compuestos nitrados y nitrosados, un *dinitrotetrametildiaminodifenilmetano,* el cual es distinto del que se obtiene haciendo actuar el ácido nítrico ($d = 1,4$) sobre una disolución sulfúrica del metano. Como, según demostró Pinnow, en este último cuerpo los dos grupos NO_2 se encuentran en posición *meta* respecto de cada uno de los dos nitrógenos, es lógico admitir que en el que se obtiene por medio del HNO_2 ocupen la posición *orto*. La indiferencia de esta substancia en presencia del sulfuro amónico, hace desechar la hipótesis de que los dos grupos nitro se hallen en el mismo núcleo.

Tratando la *dimetil-p-toluidina* por el ácido nitroso, se forma, según Pinnow (2), además de la nitrosamina, la *m-nitro-dimetil-p-toluidina*. Esta última, por la acción del mismo ácido, da una nitrosamina, una nitramina y un *dinitro*, cuya composición no pudo determinar (3).

Pinnow (4), rectificando trabajos anteriores de Hidlberg (5) y Ed. Koch (6), demostró que, sometiendo la *p-clorodimetilanilina* a la acción del ácido nitroso, se forma la *o-nitro-p-clorodimetilanilina*.

Haciendo actuar nitrito sódico sobre una disolución clorhídrica del *ácido p-dimetilamidobenzoico*, obtuvo Baudisch (7) p-nitrodimetilanilina, una nitrosamina y el *ácido o-nitro-dimetilamidobenzoico*. Esta reaccion había ya sido realizada por Bischoff (8), aunque con resultados falsos. El ácido p-dietilamidobenzoico reacciona de modo análogo (9).

Según Bamberger y Rindolf (10), por la acción del HNO_2 sobre los dióxidos del tetrametildiaminodifenilmetano y de la leucobase del verde malaquita, y sobre el trióxido de la leucobase del cristal violeta se forman nitroderivados en los cuales los grupos NO_2 se encuentran en posición *orto* respecto del N.

Tratando la trifenilamina con ácido nitroso, se forma, según Häussermann y Bauer (11), una *mononitrotrifenilamina* que había ya sido ob-

---

(1) B. *24*, 3.197 (1891).
(2) B. *28*, 3.041 (1895).
(3) Pinnow, l. c.
(4) B. *31*, 2.982 (1898).
(5) B. *20*, 151 (1887).
(6) B. *20*, 2.459 (1887).
(7) B. *39*, 4.293 (1906),
(8) B. *22*, 342 (1889).
(9) Baudisch, l. c.
(10) B. *41*, 3.290 (1908).
(11) B. *31*, 2.987 (1898).

tenida anteriormente por A. Herz (1) mediante la acción del HNO_3 sobre dicha base. La difenil-o-toluidina reacciona de modo idéntico.

De toda esta serie de trabajos se deduce: 1.° Por la acción del ácido nitroso, las aminas terciarias aromáticas, cuya posición *para* está sustituída, producen derivados nitrados. 2.° Siempre que se ha podido determinar la constitución del nitroderivado, se ha visto que el grupo NO_2 se encuentra en posición *orto* respecto del N de la amina. 3.° El radical o átomo que ocupa la posición *para* es, con frecuencia, sustituído por un NO_2 con formación de p-nitrodimetilanilina. 4.° La formación del nitroderivado va acompañada muchas veces de la de una nitrosamina.

De todos modos, algunas de las reacciones antes citadas están en curso de comprobación.

PARTE EXPERIMENTAL

Bifenilo

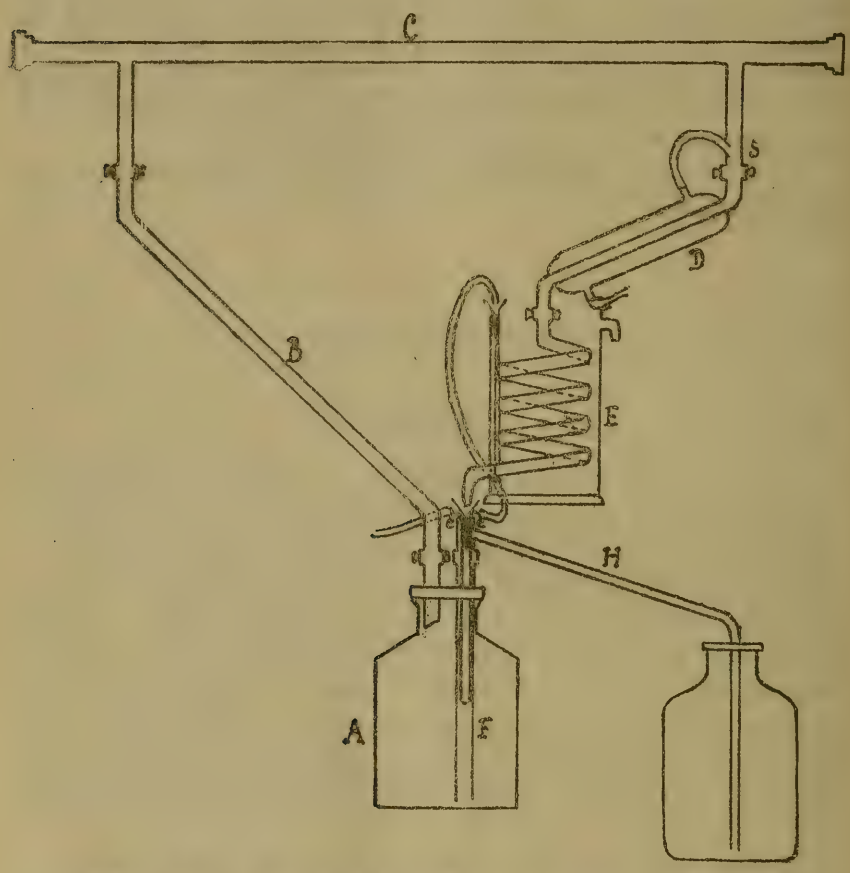
Se obtuvo esta substancia empleando el procedimiento clásico de Berthelot; es decir, por pirogenación del benceno. Para ello se utilizó el aparato representado en la figura. En la caldera de cobre A, de cinco litros de capacidad, que calentábamos directamente con un hornillo de gas, se coloca el benceno (unos tres litros), cuyos vapores, después de ascender por el tubo de plomo B, recorren el tubo de hierro C (de 1,30 m. de longitud y 30 mm. de diámetro inferior), calentado al rojo vivo por medio de un horno de gas, y se condensan luego en el refrigerante D, de tubo interior de plomo y manto de hierro, y en el serpentín E, regresando finalmente a la caldera A. De este modo se tiene una transformación continua, y el benceno de la caldera se va enriqueciendo de bifenilo.

El tubo lateral H tiene por objeto evitar un incendio en caso de que, aumentando por cualquier causa la presión en el interior del aparato, ascienda el benceno por el tubo F. Para condensar los vapores de benceno desprendidos por el extremo del tubo F, se introdujo en éste otro tubito muy delgado de plomo en forma de U (cuyos extremos son los *ee* de la figura), por el cual se hacía pasar una corriente de agua.

Al principio se hicieron las uniones con una pasta de silicato, caolín y amianto, pero se escapaba mucho benceno, en vista de lo cual se constru-

(1) B. *23*, 2.537 (1890).

yó un aparato análogo con la tapadera de A metálica y cerrando a rosca, y con las demás uniones hechas también a rosca. Aun así hubo necesidad de recubrir las roscas de un cemento de litargirio y glicerina para evitar completamente las fugas de benceno. Los primeros ensayos se efectuaron



Aparato para la obtención del bifenilo

con el tubo de hierro vacío, obteniéndose escasos rendimientos. Llenando el tubo con trozos de coke para aumentar el contacto de los vapores con una superficie caliente, aumentó el rendimiento de modo considerable. Con tres litros de benceno se obtenían, después de funcionar el aparato durante diez y seis horas, de 900 a 1.000 gramos de bifenilo en bruto,

que daban de 750 a 800 gramos de bifenilo puro. Rendimiento = 25-27 por 100 (1).

Para separar el bifenilo del benceno inalterado se destilaba el contenido de la caldera en otra caldereta de cobre, recogiendo el líquido que pasaba hasta 110°-115° para destinarlo a una nueva operación. El residuo se trasladaba a una retorta de vidrio forrada exteriormente de amianto y se sometía a la destilación, recogiendo la fracción que pasaba entre 245° y 254°, constituída casi exclusivamente por bifenilo. Los alquitranes que quedaban en la retorta los fuimos acumulando, aunque sin detenernos en su estudio. El bifenilo así obtenido cuajaba por enfriamiento en una masa cristalina de estructura laminar y de color amarillo muy claro. Pulverizado, era completamente blanco. P. f. = 67°-69°.

Todos los demás compuestos los obtuvimos a partir de este producto.

DERIVADOS DEL BIFENILO

p-Nitrobifenilo (2)

Se obtuvo por nitración del bifenilo en disolución acética siguiendo el procedimiento del doctor A. García Banús, en el cual se reduce bastante la cantidad de disolvente. 170 gramos de bifenilo se disuelven en 510 gramos de ácido acético calentando en baño de María. Se deja descender la temperatura hasta 60°-70° y se añade poco a poco una mezcla de 510 gra-

---

(1) Este aparato se incendió en manos de otro operador, inutilizándose por completo. Es algo difícil averiguar las causas del incendio. Se pudo comprobar: *a)* Que no había fugas en las uniones respetadas por el fuego. *b)* Que no había obstrucción ni en los refrigerantes ni en el tubo de reacción (esta avería hubiera producido el desbordamiento del benceno por el tubo F, y si el H de seguridad no hubiera funcionado bien, habría rebasado por su extremo provocando el incendio.) *c)* No faltó agua en los refrigerantes (esta avería hubiera determinado la fusión y rotura por S, con inflamación de los vapores). La única avería posible es que el embudo del extremo de F se hubiera obstruído por el bifenilo que va dejando el benceno, y que éste desbordase y prendiese fuego en el hornillo de la caldera. De todos modos, es una explicación poco convincente.

(2) Schultz, *Ann.*, *174*, 210 (1874); Hübner, *Ann.*, *209*, 340 (1881); Friebel y Rassow, *Jour. für Prak. Chem.*, (2), *63*, 449 (1901); A. G. Banús, *Anal. de la Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, *12*, 165 (1914).

mos de HNO_3 fumante ($d = 1,52$) y 340 gramos de acético glacial, de modo que la temperatura no pase de 70°. Se mantiene así tres horas y media calentando en baño de María. Se deja enfriar y reposar doce horas, y se filtran y escurren a la trompa los abundantes cristales separados. P.° = 90 gramos. P. f. = 110°-111°.

Las aguas madres se dividen en dos mitades (A) y (B). En la mitad (A) se disuelven en baño de María otros 170 gramos de bifenilo, y cuando cesa la reacción, se añaden 170 gramos de HNO_3 fumante (temperatura = 70°-75°). Se calienta media hora en baño de María y por enfriamiento cristalizan 115 gramos de p-nitro, P. f. = 105°-110°. Las nuevas aguas madres se unen a la mitad (B), se diluyen en caliente con agua asimismo caliente, y cristalizan 90 gramos de p. f. = 100°-106°. En total: 295 gramos, o sea el 67 por 100. Las aguas madres de esta cristalización dan, diluídas, gran cantidad de aceite, del cual puede aislarse, con cierta dificultad, el *o*-nitro, o bien, como veremos más adelante, se pueden tratar directamente para obtener el *o*-aminobifenilo.

p-Aminobifenilo (1)

Para obtener este cuerpo se empleó el procedimiento del doctor A. García Banús, reduciendo el *p*-nitrobifenilo con hierro. Se emplea una disposición cualquiera, que permita agitar y calentar a la vez a reflujo en el baño de María. En el matraz de este aparato se introducen 150 gramos de nitrobifenilo, bien mezclados con 200 gramos de hierro en polvo y con 300 c. c. de agua. A la mezcla se añaden 20 c. c. de $FeCl_3$ al 10 por 100 y se calienta en baño de María, agitando enérgicamente. En algunas ocasiones (cuando se trabaja con hierro en polvo fino o hierro reducido) se declara una reacción muy violenta, pudiendo haber desbordamiento de la masa. En este caso hay que vaciar rápidamente el baño y llenarlo con agua fría. Si se deja que la reacción sea muy violenta, parte del nitrobifenilo se transforma en bifenilo, con lo cual, no sólo los rendimientos son menores, sino que se obtiene un aminobifenilo impurificado por aquel hidrocarburo. Una vez terminada la reacción, se calienta media hora en baño de María, agitando siempre, y por fin se deja enfriar, filtra y escurre con la trompa. Queda una masa negra que se pasa rápidamente a un matraz y se hierve con 300 c. c. de alcohol. Se filtra en caliente, escu-

(1) Hübner y Schultz, loc. cit.; Schlemck, *A.*, *368*, 303 (1909). A partir del diazo-aminobenceno, Heusler, *A.*, *260*, 233 (1890).

rriendo bien con la trompa, y el residuo se hierve tres veces con benceno, filtrando y escurriendo bien en cada una. Conviene no dejar mucho tiempo al aire la masa negra, mezcla de hierro en exceso, hidróxidos de hierro y aminobifenilo, porque se calienta mucho, pudiendo estropearse el producto. Los extractos se concentran, y el aceite que resta se calienta primero en baño de María, y luego en baño de arena (110°), hasta expulsar todo el disolvente. Por enfriamiento se solidifica en masa. P.° = 118 gramos. Se destila con vapor a 350°; así pasa muy de prisa (con vapor a 100° destila con dificultad), necesitando cada 100 gramos de aminobifenilo un kilogramo de vapor. P. f. = 55°. También se obtiene un aminobifenilo muy puro destilando en el vacío la masa obtenida por concentración de los extractos. Por destilación de 30 gramos de dicha masa pasaron 29,5 gramos de aminobifenilo, entre 192° y 201° a 17 milímetros. P. f. = 52°-53°. Cristaliza de una mezcla hidroalcohólica en laminillas brillantes de P. f. = 54°-55°.

o-Aminobifenilo (1)

Se preparó partiendo de los aceites resultantes de la obtención del *p*-nitrobifenilo. Estos aceites hállanse constituídos por *o*-nitrobifenilo mezclado con algo de *para*. La reducción se efectúa del modo descrito anteriormente. Para separar el compuesto *orto* del *para* se pueden convertir ambos en sus clorhidratos y separar éstos por cristalización fraccionada, aprovechando la mayor solubilidad del clorhidrato del *o*-amino. Pero este procedimiento es muy engorroso y no se consigue una separación completa. Se obtienen resultados mucho mejores sometiendo el producto de la reducción a la destilación fraccionada en el vacío. Destilando 116 gramos de mezcla a 17 milímetros, pasaron 100 gramos entre 166° y 180°, luego subió el termómetro rápidamente a 200°, y entre esta temperatura y 220° pasaron otros 13 gramos de producto. La primera porción tiene un p. f. = 46-48 (p. f. del *o*-aminobifenilo = 44°-45° (Hirsch); 49° (Heusler). La otra porción presenta un p. f. muy incierto. Tales resultados permiten recomendar este procedimiento cuando se trata de una mezcla de mucho compuesto *orto* con poco *para*. Con iguales cantidades de ambos cuerpos no hemos tenido ocasión de experimentarlo.

---

(1) Hübner, *A.*, *209*, 351 (1881); Heusler, *A.*, *260*, 235 (1890); Hirch, B., *25*, 1.973 (1892).

Metilación del p-aminobifenilo con sulfato de metilo. Dimetil-p-aminobifenilo.

Este método ha sido ya empleado por el doctor A. G. Banús (1), aunque con resultados inciertos. Estudiado detenidamente, se ha visto que permite obtener el dimetilaminobifenilo con toda comodidad, pues aunque los rendimientos no han sido muy elevados, quizá por ser indispensable un exceso de sulfato de metilo, resulta siempre mucho más práctico que el trabajo con el autoclave.

Veinte gramos de la amina, en polvo fino (conviene pasarla por un tamiz de seda), se agitan enérgicamente con 250 c. c. de agua, a la que se han añadido unas gotas de fenolftaleína. Se agregan unas gotas de sulfato de metilo y a continuación una pequeña cantidad de lejía de sosa al 30 por 100, hasta que el líquido toma color rojo. Se prosigue agitando durante un rato y se vuelve a añadir más sulfato de metilo, o más lejía de sosa, según que el líquido permanezca alcalino o haya adquirido reacción ácida, continuando así hasta haber añadido 50 gramos (3 mol.) de sulfato de metilo y unos 15 ó 16 gramos de NaOH. Conviene operar con mucha lentitud; de lo contrario, no se obtienen buenos rendimientos. El líquido debe tener al final franca reacción alcalina.

El precipitado se lava con agua, y después de seco, se cristaliza en éter. Rdto. = 15 gramos. P. f. = 117°-118° (amina pura obtenida del iodometilato p. f. = 119°-120°).

Ensayos de condensación del dimetilaminobifenilo

I. *Con el benzaldehido.*—Se calienta en baño de María, durante cuatro horas, 1 gramo de la amina con 0,5 gramos de benzaldehido y 1 gramo de $ZnCl_2$ fundido. El producto resultante se hierve con 60 c. c. de ácido clorhídrico diluído, hasta que desaparece el olor del aldehido, y se precipita después con un exceso de amoníaco. Este precipitado se extrae con éter, y de la disolución, secada con $CaCl_2$ y concentrada, cristalizan 0,5 gramos de dimetilaminobifenilo inalterado.

II. *Con la cetona Michler.*—0,3 gramos de amina se calientan durante seis horas en baño de María con 0,12 gramos de cetona y 0,3 gramos de

(1) A. García Banús, *An. de la Soc. Esp. de Fís. y Quím.*, *12*, 173 (1914).

$POCl_3$, La masa, de color verde muy intenso, se trata con agua caliente, y así se obtiene una disolución de magnífico color verde intensísimo. Pero esta coloración es muy inestable; calentada, desaparece; tratada con amoníaco, recogida la base y redisuelta en ácido clorhídrico diluído, no toma ya color. La disolución primitiva tiñe la seda de magnífico color verde esmeralda, que al día siguiente desaparece.

Acción de los diazoicos sobre el dimetilaminobifenilo

A la disolución clorhídrica del dimetilaminobifenilo, bien enfriada, se añade otra de cloruro de diazobenceno, y no se observa nada. Añadiendo acetato sódico, sólido, se produce un precipitado blanco, abundante, que, recogido y cristalizado, es la dimetilamina pura.

Acción del ácido nitroso sobre el dimetilaminobifenilo

3 Nitro 4-dimetilaminobifenilo

A 11 gr. del dimetilamino disueltos en una mezcla de 37 c. c. de HCl concentrado y puro con 140 c. c. de agua, se añaden, poco a poco, mientras se agita sin interrupción y se enfría exteriormente con hielo y sal, 5 gr. de $NaNO_2$ en disolución al 10 por 100. El líquido toma primero color azul, luego verde, amarillo y anaranjado, apareciendo entonces un precipitado que, al final, y si la amina era pura, adquiere color rojo escarlata. La mezcla se diluye, por último, para completar la precipitación, y se filtra.

Siempre se desprenden vapores nitrosos, aunque la temperatura sea de — 5° y se añada el $NaNO_2$ muy lentamente. Se obtienen unos 10 gr. de producto bruto, que basta cristalizarlo un par de veces en éter para tenerlo completamente puro.

Grandes cristales de hermoso color rojo granate, que funden a 71°-72°, muy solubles en todos los disolventes orgánicos; con los disolventes no ionizantes (benceno, éter de petróleo, éter) producen disoluciones de color amarillo (como las de un dicromato alcalino diluído); con los disolventes ionizantes (ácido acético, alcohol etílico o metílico), disoluciones de color rojo obscuro. Cristaliza muy bien del alcohol metílico y del éter de petróleo, por enfriamiento, y del éter por evaporación lenta, llegando a formar cristales de más de 3 cm. de longitud y de 1 cm.^{2} de sección.

Según el estudio que ha tenido la bondad de realizar el profesor doctor F. Pardillo (1), las características cristalográficas más importantes de esta substancia son las siguientes:

Monoclínico prismático (tetragonoloide de tipo cúbico).

$$\text{P. e.} = 1{,}516, \quad \chi : \psi : \omega = 5{,}517 : 4{,}966 : 5{,}442;$$
$$a : b : c = 1{,}1111 : 1 : 1{,}0961, \quad \beta = 90^{\circ}26'30'';$$

$$m = \{110\}, \quad q = \{011\}, \quad v = \{101\}, \quad v' = \{\bar{1}01\};$$
$$g = \{021\}, \quad a = \{100\}, \quad c = \{001\};$$

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = {}^{*}96^{\circ}02',$$
$$q : q = (011) : (0\bar{1}1) = {}^{*}95^{\circ}15',$$
$$q : m = (011) : (110) = {}^{*}56^{\circ}27'.$$

Macla poco frecuente según (011). Plano de los ejes ópticos normal a (010) e inclinado sobre (100) 75° dentro del ángulo β agudo. $b = \alpha$. Pleocroísmo muy fuerte; las vibraciones α dan el amarillo claro; las γ, amarillo anaranjado claro; y las β, rojo intenso.

$$\gamma = 1{,}959, \text{ Na}; \quad \beta = 1{,}725, \text{ Li}; \quad \alpha = 1{,}529, \text{ Na};$$
$$\gamma - \alpha = 0{,}430; \quad 2V = 97^{\circ}58', \text{ Li}.$$

Signo óptico negativo. Dispersión cruzada muy fuerte.

El nitrodimetilaminobifenilo es soluble en HCl concentrado; diluyendo se separa en forma de un precipitado anaranjado, que si se rasca, se vuelve rojo rápidamente. También es soluble en ácido sulfúrico al 30 por 100, en caliente. Las disoluciones ácidas son completamente incoloras.

Haciendo pasar una corriente de HCl gaseoso por la disolución etérea de este nitroamino, se separa el clorhidrato, primeramente amorfo, luego cristalino, formando agujas blancas, finísimas, de aspecto sedoso (como las del SO_3), muy estables si se conservan recubiertas con sus aguas madres, pero que se disocian instantáneamente en cuanto se ponen al aire, volviéndose rojas. No pudo analizarse, pues, el clorhidrato.

Este compuesto rojo, que en un principio se pensó si sería el nitroso derivado correspondiente a la nitroso-dimetilanilina, por su fácil oxidabilidad con el $KMnO_4$ en disolución acética o sulfúrica diluída, no da la reacción de Liebermann, no reacciona con la fenilhidracina, ni con el

(1) F. Pardillo y M. Naranjo. Publicaciones de la Sección de Ciencias Naturales de la Universidad de Barcelona. IX, 1920.

β-naftol y el acético a 110° (1), ni tampoco con la hidroxilamina y el β-naftol (2).

La combustión de esta substancia daba al principio resultados muy irregulares, a pesar de llevarla con todo el cuidado requerido, encontrando por fin la causa de error en la tendencia extraordinaria que tiene su N a escaparse en forma de óxidos de nitrógeno. Determinada la causa de error, y tomadas las precauciones pertinentes (espiral de cobre reducido muy larga, etc.), se obtuvieron resultados que coinciden con la fórmula de un dimetilamino-nitrobifenilo.

Peso de substancia = 0,2095 gr.:

CO_2 = 0,5358 gr., C = 69,74 %;
H_2O = 0,1141 » H = 6,09 »

Peso de substancia = 0,2254 gr.:

CO_2 = 0,5783 gr., C = 69,96 %;
H_2O = 0,1204 » H = 5,97 »

Peso de substancia = 0,2030 gr.:

N = 20 c. c., p = 753 mm., t = 15°,5, N = 11,3 %.

Peso de substancia = 0,2079 gr.:

N = 21,1 c. c., p = 756,8 mm., t = 14°,5, N = 11,8 %.

Para el nitroso-dimetilaminobifenilo = $C_{14}H_{14}ON_2$:

C = 74,33 %, H = 6,19 %, N = 12,4 %.

Para el nitro-dimetilaminobifenilo = $C_{14}H_{14}O_2N_2$:

C = 69,42 %, H = 5,83 %, N = 11,6 %.

Suele formarse en la reacción con el $NaNO_2$, en condiciones que no se han podido fijar, y siempre en muy pequeña cantidad, un cuerpo blanco de p. f. = 112°-115°; para aislarlo del nitro-dimetilaminobifenilo se tiene

(1) Reacción de la nitrosodimetilanilina.
(2) Reacción de los nitrosoderivados, Bamberger, B. *28*, 1.218 (1895).

que acudir a una cristalización fraccionada muy laboriosa (1). Este último compuesto puede aislarse puro con relativa facilidad, aunque se formen los dos; pero en cambio el compuesto blanco es muy difícil de aislar puro, y las cantidades que hasta ahora hemos podido recoger, no bastan apenas para su estudio. Este producto secundario es algo soluble en ácido clorhídrico, no muy diluído, caliente. Insoluble en amoníaco. Con el $FeCl_3$ no produce reacción visible, ni tampoco con el $K_2Cr_2O_7$ en frío; pero en caliente toma primero un color amarillo verdoso obscuro, que pasa por último a rojo carmesí, con débil precipitación. Contiene nitrógeno y probablemente el grupo NO_2.

Acción de la luz sobre el nitro-dimetilaminobifenilo

Dejando expuesta al sol durante seis meses una disolución de 1 gr. de nitrodimetilaminobifenilo en 50 gr. de benceno, contenida en un matraz cerrado a la lámpara, no se observó apenas cambio alguno. Solamente el líquido tomó un color algo más obscuro, y en las paredes se depositaron algunas resinas en muy pequeña cantidad. Evaporando a sequedad el contenido del matraz, tratando el residuo con éter de petróleo, en frío, y concentrando la disolución, se obtuvieron, por enfriamiento, cristales rojos de nitrodimetilaminobifenilo inalterado.

---

(1) Se emplean según los casos, como disolventes, el ácido acético, el alcohol metílico o el éter de petróleo (p. e. = 60°-80°).

Si la mezcla contiene *mucho* nitroderivado rojo, se cristaliza en metílico, con lo que se obtiene puro, sobre todo si los cristales no se dejan mucho tiempo en contacto con sus aguas madres.

Si la mezcla contiene mayor cantidad del compuesto blanco, se cristaliza en ácido acético, con lo cual se obtiene también puro el nitroderivado. Las aguas madres concentradas dan una nueva fracción bastante pura. Las nuevas aguas madres producen mezclas.

Si hay cantidades próximamente iguales de las dos substancias, se disuelve la mezcla en éter de petróleo y el matraz tapado se deja enfriar lentamente. Entonces se ceba con un cristalito de nitroderivado, y éste se separa el primero, en grandes cristales, y, por último, se separan las laminillas del compuesto blanco. Pueden separarse muy bien agitando la mezcla, dejando reposar unos instantes y decantando las aguas madres, que se llevan las laminillas blancas, quedando relativamente puros los cristales, más densos, del nitroderivado.

Si hay *mucho blanco* y poco nitroderivado, se disuelve en éter de petróleo y cristalizan las laminillas; entonces se filtran rápidamente, y en las aguas madres suele cristalizar el nitroderivado sólo o mezclado con laminillas. Combinando estos cuatro casos puede lograrse la separación con relativa rapidez.

Nitración del dimetilaminobifenilo

I. A una disolución de 0,5 gr. del amino en 3 c. c. de ácido acético glacial, se añade una mezcla de 0,7 c. c. de ácido nítrico fumante (d = 1,52) y 0,7 c. c. de acético. Apenas hay reacción sensible. Diluyendo, al cabo de algunas horas, con mucha agua, se obtiene un precipitado rojo insignificante. Alcalinizando con amoníaco las aguas madres y cristalizando en éter el precipitado obtenido, se separan láminas amarillentas de p. f. = 115°-118°. El p. f. mixto con el dimetilaminobifenilo (117°-118°) indica que la mayor parte de la amina ha quedado inalterada.

II. Añadiendo a 0,5 gr. de la amina, disueltos en 3 c. c. de acético glacial, una mezcla de 1 c. c. de ácido nítrico fumante con 1 c. c. de ácido acético, se observa una ligera elevación de temperatura, pero no se forma ningún precipitado. Diluyendo, al cabo de veinticuatro horas, con agua, se obtiene un precipitado rojo que se separa de su disolución etérea en cristales rojos idénticos a los del nitrodimetilaminobifenilo. P. f. = 71°-72°. El rendimiento es casi cuantitativo y no se forma nada más.

Si se van aumentando las cantidades relativas de ácido nítrico, comienza a formarse otro nitroderivado que primero se separa mezclado con el ya descrito y, por último, se obtiene prácticamente solo.

III. A 0,5 gr. del amino, disueltos en 3 c. c. de acético glacial, se añade una mezcla de 3 c. c. de ácido nítrico fumante con 2 c. c. de ácido acético. La temperatura se eleva notablemente, desprendiéndose vapores nitrosos. Al día siguiente se han separado abundantes cristales laminares. P. = 0,5 gr. P. f. = 117°-119°.

Si se aumenta todavía la cantidad de ácido nítrico, se obtiene este nitroderivado menos puro y con menor rendimiento.

Para obtenerlo en grande se procede del modo siguiente: Se disuelven 5 gr. de la amina en 30 c. c. de ácido acético glacial, y a la disolución se añade, poco a poco, y enfriando bien, una mezcla de 15 c. c. de ácido nítrico fumante y 10 c. c. de ácido acético. La temperatura se eleva considerablemente y poco después el líquido cristaliza en masa. Se filtra y se escurren los cristales con la trompa. P = 7,5 gr. P. f. = 105°-115°. Para purificarlo se hierve en aparato de reflujo con éter, en el cual es muy poco soluble, y finalmente, se cristaliza en alcohol. Largas agujas incoloras. P. f. = 120°-122°.

Nitración del nitrodimetilaminobifenilo

A 0,2 gr. del nitroderivado, disuelto en 2 c. c. de ácido acético glacial, se van añadiendo gota a gota una mezcla de volúmenes iguales de ácido nítrico fumante ($d = 1,52$) y de ácido acético glacial. El líquido no se calienta; las primeras gotas de ácido mineral lo decoloran casi por completo. Se añade un exceso de mezcla nítrica. Entonces se diluye con agua en caliente, hasta ligero precipitado persistente. Por enfriamiento se separan agujitas nacaradas que recristalizadas en alcohol caliente funden a 122°. Su punto de fusión mixto con el obtenido directamente del dimetilaminobifenilo, demuestra que ambas substancias son idénticas.

Este nitroderivado y el producto secundario obtenido en la reacción con el ácido nitroso, son dos substancias diferentes, como lo demuestra el punto de fusión mixto.

Nitroderivado	Mezcla	Derivado secundario
121°-122°	95°-100°	112°-115°

La cantidad de nitrógeno contenida en esta substancia parece indicar que se trata de un tetranitroderivado. El acetilaminobifenilo produce un nitro-3 y un dinitro-3,5-derivado (1); el 4-oxibifenilo produce el dinitro-3,5-oxi-4-bifenilo. Es lógico admitir que en el dimetilamino se orienten dos de los cuatro NO_2 de un modo parecido, ocupando las posiciones 3 y 5. Respecto de los dos NO_2 restantes, lo más probable en que ocupen las posiciones 2′ y 4′, por lo que puede asignarse provisionalmente a este tetranitro (cuyo estudio se continúa) la constitución del 4-dimetil-3,5, 2′, 4′-tetranitrobifenilo. Es notable que en la nitración de esta amina se pase bruscamente del mono al tetranitroderivado.

Peso de substancia = 0,1578 gr.

N = 25,0 c. c., $p = 762$ mm., $t = 13°$, N = 18,6 %.

Peso de substancia = 0,1501 gr.

N = 23,7 c. c., $p = 770$ mm., $t = 14°$, N = 18,7 %

Teórico para $C_{14}H_{11}O_8N_5$..... N = 18,55 »

---

(1) Fichter y Schulzberger. B. *37*, 878 (1904).

Oxidación del nitrodimetilaminobifenilo

I. *Con ácido crómico.*—A 1 gr. de substancia, disuelta en 15 c. c. de ácido acético, se añade poco a poco 1,5 la cantidad de CrO_3 (disuelto en muy poco ácido acético) necesaria, teóricamente, para oxidar el núcleo que contiene el grupo $—N(CH_3)_2$.

La reacción es muy viva, desprendiéndose mucho CO_2. Hacia el final se calienta suavemente y por fin se diluye. Hay un exceso de CrO_3.

El líquido se extrae tres veces con 20 c. c. de éter; éste se lava tres veces con agua y se extrae con lejía de sosa al 15 por 100, hasta que el líquido tenga reacción alcalina. La disolución acuosa se concentra bastante, acidificándola con ácido sulfúrico diluído. Precipitado amarillo, que al cabo de unos días se presenta mezclado con agujas blancas. P = 0,2 gr. Sublimado entre vidrios de reloj, apenas deja residuo, y se obtienen las laminillas típicas del ácido benzoico, identificado por el punto de fusión mixto = 120°-121°.

II. *Con permanganato.*—A una disolución de 5 gr. del nitroderivado en 200 c. c. de ácido acético glacial, calentada a ebullición, se añaden poco a poco 1,5 gr. de $KMnO_4$ (teórico para la oxidación hipotética $NO—NO_2$ = 1,4 gr.) disueltos en 270 c. c. de agua (se empleó una disolución N/5). Hay que calentar para ir redisolviendo el precipitado que se forma. Al día siguiente se encuentra un precipitado rojo bastante abundante, que se filtra y cristaliza en alcohol. Largas agujas rojas. P. = 2 gramos. P. f. = 100°-112°. Se recristalizó en alcohol, enfriando rápidamente y agitando; láminas brillantes. P. = 1,6 gr. P. f. = 112°-113°.

Las aguas madres acéticas, evaporadas, no dejan apenas residuo.

Peso de substancia = 0,2027 gr.

$$N = 22{,}5 \text{ c. c.}, \quad p = 766{,}1 \text{ mm.}, \quad t = 26^\circ, \quad N = 12{,}36\ \%.$$

Peso de substancia = 0,1982 gr.

$$N = 22{,}0 \text{ c. c.}, \quad p = 764{,}0 \text{ mm.}, \quad t = 26^\circ, \quad N = 12{,}32\ \%.$$

Peso de substancia = 0,2105 gr.

$$CO_2 = 0{,}5306 \text{ gr.}, \quad C = 68{,}74\ \%,$$
$$H_2O = 0{,}1063 \text{ »} \quad H = 5{,}65 \text{ »}$$

Esta composición coincide con la del nitrometilaminobifenilo:

$$C = 68{,}42\ \%, \quad H = 5{,}26\ \%, \quad N = 12{,}27\ \%,$$

pudiéndose, por lo tanto, afirmar que el KMnO ha actuado haciendo saltar un metilo y dando el cuerpo

$$C_6H_5 - C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)\overset{4}{N}H \cdot CH_3.$$

Es un caso análogo al que ocurre con el ácido 3-nitro-4-dimetilamidobenzoico, el cual, por oxidación con permanganato, produce el 3-nitro-4-monometilamidobenzoico (1).

3-Amino-4-dimetilaminobifelino

La reducción del nitrodimetilaminobifenilo puede hacerse con Fe, Zn y $SnCl_2$. Sólo describiremos la última, que es la más cómoda.

A una disolución caliente de 20 gr. de $SnCl_2$ en 20 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, se añaden por pequeñas porciones 5 gr. del nitroderivado en polvo fino. Después de las primeras adiciones, marcha la reacción sin necesidad de calentar. Terminada la adición, cristaliza rápidamente la sal de estaño, que acaba de separarse añadiendo otros 20 c. c. de ácido clorhídrico concentrado. Se filtra y escurre con la trompa. P. = 10 gramos.

15 gr. de la sal doble disuelta en 300 c. c. de agua caliente (es poco soluble) se precipita con ácido sulfhídrico. La disolución, exenta de estaño, junto con las aguas de lavar el precipitado de sulfuro, se alcalinizan con amoníaco y se extrae con éter el precipitado que se separa. La disolución etérea se lava con agua, seca con carbonato sódico anhidro y destila. El residuo aceitoso se cristaliza en éter de petróleo. Agujas finísimas, sedosas, agrupadas en forma de erizos, que tienen tendencia a tomar color violeta al aire. P. f. = 59°-60°. La purificación con éter de petróleo es algo laboriosa y se pierde mucha substancia. Es preferible destilar el aceite en el vacío (p. e. = 200° a 15 mm.), recristalizando esta fracción en éter de petróleo. Es muy soluble en todos los disolventes orgánicos. Algo soluble en el agua caliente.

Peso de substancia = 0,1799 gr.

N = 21,5 c. c., p = 765,6 mm., t = 25,5°, N = 13,34 %.
Calculado para $C_6H_5 - C_6H_3(NH_2)N(CH_3)_2$ N = 13,20 »

Su clorhidrato es muy soluble en agua. En disolución débilmente ácida-

(1) Noelting y Demant, B. *37*, 1.028 (1904).

da produce con una gota de cloruro férrico, lentamente en frío y rápidamente en caliente, una coloración roja (R-matiz normal del Mulliken). Con $K_2Cr_2O_7$ coloración roja intensísima (como la del sulfocianuro férrico); si las disoluciones son muy diluídas, la coloración es análoga a la que da el cloruro férrico, pero más pura; cuando las disoluciones de la amina son algo más concentradas, se forma al caer la gota de oxidante un precipitado de color chocolate que se redisuelve produciendo la coloración ya dicha. Con un exceso de $K_2Cr_2O_7$ precipitado pardo resinoso.

No copula con las sales de diazonio (el acetato sódico precipita la base). Diazotada, copula con los fenoles.

3-Nitro-4-aminobifenilo

Se prepara siguiendo el camino indicado por Fichter y A. Schulzberger, con ligeras modificaciones (l. c.).

Acetil-p-aminobifenilo

El acetilaminobifenilo (1) se obtiene hirviendo 10 gr. de aminobifenilo puro con 70 c. c. de ácido acético glacial y de 7 a 10 c. c. de anhídrido acético. Al cabo de una hora se precipita con agua, filtra, lava con agua con la trompa y se cristaliza en ácido acético. P. f. = 170°. Conviene partir de un producto puro; de lo contrario, la nitración posterior no marcha muy bien.

3-Nitro-4-acetilaminobifenilo

A 27 gr. de acetilaminobifenilo, disuelto en 215 c. c. de ácido acético glacial, se le van añadiendo 54 c. c. de una mezcla de volúmenes iguales de ácido nítrico fumante (d = 1,52) y ácido acético glacial. Terminada la adición, se calienta media hora en el baño de María a 65°-70°. Al día siguiente se encuentra una cristalización abundante que se filtra, etcétera. P = 12 gr. P. f. = 130°-132°. Este producto es suficientemente puro. Las aguas madres se diluyen con mucha agua, y el precipitado se disuelve en alcohol hirviendo, separando por filtración un poco de residuo insoluble.

---

(1) Beilstein, II, 663.

Por enfriamiento cristalizan 17 gr. de producto puro, o sea en total 29 gramos. El segundo producto suele tener, a pesar de cristalizarlo en alcohol, un color más obscuro, a veces anaranjado; pero esto es debido a algo de amina libre, y no perjudica cuando es esta substancia la que se quiere obtener.

20 gr. de nitro-acetilamino *puro* se calientan en aparato de reflujo con 200 c. c. de alcohol, añadiendo 65 c. c. de sosa al 30 por 100. Se hierve un rato y el líquido cristaliza en masa por enfriamiento. P = 15 gr. P. f. = 168°-170°. En las aguas madres no queda prácticamente nada de substancia.

Cuando el acetilaminobifenilo no es bastante puro, marcha muy mal la nitración, como ya dijimos antes, y se obtienen rendimientos pésimos. El nitroaminobifenilo se purifica en caso necesario recristalizándolo en ácido acético.

4-4'-Dinitrobifenilo

30 gr. de nitrobifenilo, no muy puro (P. f. = 108°-112°), se disuelven en caliente en una mezcla de 75 c. c. de ácido acético glacial y 75 c. c. de ácido nítrico fumante (d = 1,52). La mezcla se calienta suavemente en baño de María y comienzan a separarse cristales. Al cabo de una hora se deja enfriar y cristaliza en masa. Se filtra, los cristales se lavan con ácido acético y se escurren con la trompa. P = 22 gr. P. f. = 230° algo indeciso. Cristalizados en ácido acético o en tolueno funden a 237°-238°. Las aguas madres dan otros nitroderivados que no se han estudiado.

Reducción del 4-4'-dinitrobifenilo. 4-Nitro-4'-aminobifenilo (1)

$$NO_2 - C_6H_4 - C_6H_4 - NH_2$$

Se suspenden en alcohol 5 gr. del dinitro, se calienta a ebullición y se añade un exceso de sulfuro sódico (Fittig (l. c.) emplea disolución alcohólica de sulfuro amónico) en disolución acuosa hirviendo. La reacción es instantánea y violenta, tomando el alcohol color rojo. Se hierve durante quince minutos en aparato de reflujo y se diluye en agua, con lo cual precipita el producto de la reducción. Para purificarlo se convierte en su clorhidrato, hirviéndolo con 30 gr. de ácido clorhídrico concentrado; se disuelve el clorhidrato en un gran volumen de agua hirviendo y el líquido

(1) Fittig, *A*, *124*, 278 (1862); Schultz, *A.*, *174*, 222 (1874).

filtrado se neutraliza con amoníaco. De este modo se separa la amina en forma de copos amarillos, que cristalizan de una mezcla hidroalcohólica (60 p. de alcohol de 90 por 100 y 40 p. de agua) en pequeñas laminillas rojas. P. f. = 195°-198°. Concentrando las aguas madres hasta mitad de su volumen, y añadiendo en caliente un poco de alcohol para redisolver el precipitado formado, cristaliza por enfriamiento una segunda porción muy poco abundante.

El rendimiento no es muy bueno.

3-4-Diaminobifenilo

5 gr. de nitroamina en polvo fino se van añadiendo poco a poco a 19 gr. de $SnCl_2$ disueltos en 20 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y caliente. La reducción marcha rápidamente, pero a veces se necesita añadir unos cuantos gramos más de $SnCl_2$. La sal no cristaliza al enfriar, pero precipita al añadir un exceso de ácido clorhídrico concentrado. Filtrada y escurrida con la trompa, y después de seca, se disuelve en un poco de agua (es muy soluble) y se vierte sobre 100 c. c. de potasa al 30 por 100. Se extrae con éter (queda un residuo mineral insoluble), se seca la disolución etérea con carbonato sódico anhidro, y se cristaliza por concentración. P. = 2 gr. P. f. = 97°-103°. Recristalizada, p. f. = 102°-103°. Láminas ligeramente parduscas.

Peso de substancia = 0,2171 gr.

N = 29.8 c. c., p = 766,7 mm., t = 27°,5, N = 15,51 %

Calculado para $C_6H_5 - C_6H_3(NH_2)_2$..... N = 15,22 »

Es bastante soluble en agua caliente, de la que cristaliza mal, por precipitarse primeramente líquida.

Con el $FeCl_3$ produce, en frío, coloración rojo carmesí intensísima.

Con el $K_2Cr_2O_7$ precipitado violeta obscuro, sucio, tirando a pardo, que pasa a blanco al poco tiempo, soluble en agua caliente, y recristaliza, por enfriamiento, completamente blanco. Probablemente se trata de la correspondiente diazoimida.

Metilación del 3-nitro-4-aminobifenilo

3-Nitro-4-metilaminobifenilo

El sulfato de metilo parece que no actúa, o actúa muy lentamente, sobre la nitroamina desleída en agua y débilmente alcalinizada.

Calentando en aparato de reflujo 1 gr. de la nitroamina con 4 gr. de ioduro de metilo, sólo se obtienen resinas incristalizables.

Calentando en tubo cerrado entre 140°-150°, durante siete horas, 1,5 gramos de nitroamina con 10 c. c. de alcohol metílico saturado en frío de HCl seco, sólo se obtienen masas resinosas sucias.

Se calientan en tubo cerrado entre 140°-160°, durante unas ocho horas y media, 3 gramos de nitroamina con 6,5 gr. de ioduro de metilo (6 mol. = 6 gr.) y 12 gr. de alcohol metílico puro. El producto que queda en el tubo se pasa a una cápsula, donde se calienta en baño de María hasta que no se evapore más, y el residuo se lava varias veces con éter hirviendo, obteniéndose de este modo una disolución (A) y un residuo (B).

El residuo (B) es bastante abundante y completamente soluble en el alcohol hirviente; de él pueden aislarse, por medio de una cristalización fraccionada muy laboriosa, unos 0,6 gr. de unas laminillas amarillentas, p. f. = 210°-213°, que deben ser un iodometilato, pues son solubles en el agua caliente, dando una disolución que no se descompone con amoníaco ni con otros álcalis, y que precipita AgI con el nitrato de plata. Como su estudio no interesaba de momento, se ha dejado para otra ocasión.

La disolución etérea (A), que contiene gran cantidad de iodo libre, se lava con tiosulfato, y la disolución, débilmente amarillenta, evaporada espontáneamente, abandona cristales rojos de estructura radial. Recristalizados dos veces en alcohol, se obtienen agujas agrupadas en erizos, si el enfriamiento es lento, o láminas, si el enfriamiento es rápido. P. f. = 110°-112°. El p. f. mixto, con el producto obtenido al oxidar el nitrodimetilaminobifenilo con permanganato, demuestra que estas substancias son idénticas y, por otra parte, los análisis de las dos coinciden con la fórmula de un metil-aminonitrobifenilo. Peso de substancia = 0,1661 gr.

N = 18,3 c. c., p = 766 mm., t = 26°, N = 12,27 %

Calculado para $C_6H_5 - C_6H_3(NO_2)(NH - CH_3)$ N = 12,27 »

Acción del ácido nitroso sobre la tetrametilbencidina

Según Michler y Pattinson (1), se obtiene una dinitrotetrametilbencidina, de constitución desconocida, haciendo llegar una disolución concentrada de nitrito sódico sobre otra clorhídrica de la amina. En estas condiciones no hemos podido obtener el producto en cuestión, que se forma sin

(1) B. *14*, 2.164 (1881); *17*, 118 (1884).

dificultad, añadiendo el nitrito sólido, mientras se agita, a la disolución clorhídrica. Se sigue añadiendo $NaNO_2$ hasta que diluyendo un poco de la mezcla con agua, y filtrando, no precipita con NH_3 la tetrametilbencidina de color gris, sino el dinitroderivado de color amarillo. Durante la adición apenas se eleva la temperatura, pero se desprenden grandes cantidades de vapores rojos. Se separa el dinitroderivado espontáneamente y la precipitación se acaba diluyendo la mezcla con agua. Cristaliza del ácido acético en agujas, que se agrupan en formas radiales, de color rojo intenso. P. f. = 181°-183°. Michler y Pattinson indican p. f. = 188°. Es poco soluble en alcohol.

p-Nitrodimetilanilina

Se intentó obtener este cuerpo nitrando la dimetilanilina por el procedimiento de Weber (1). Disolviendo la dimetilanilina en 10 partes de ácido acético, y añadiendo poco a poco la cantidad calculada de ácido nítrico fumante (d = 1,52) no se observó, contra lo que afirma Weber, ni elevación de temperatura ni cristalización del compuesto nitrado. Diluyendo con agua, no hay precipitación, y añadiendo amoníaco se percibe olor a dimetilanilina. No ha habido nitración.

Si se añade otra molécula gramo de ácido nítrico, hay aumento de temperatura, sin que por enfriamiento precipite substancia alguna. Diluyendo con agua, se obtiene una emulsión amarillenta que se hace solidificar neutralizando una pequeña porción con carbonato amónico y agitando fuertemente. El cuerpo sólido así obtenido se añade al resto del líquido, con lo cual se deposita lentameute el compuesto nitrado, en forma de copos amarillos. Cristaliza del alcohol en agujas amarillas. Por recristalización en ácido acético, se obtienen también prismas alargados amarillos. P. f. = 77°. Se ha formado la *dinitrodimetilanilina*.

Se repitió el ensayo disolviendo la dimetilanilina en 8 partes solamente de ácido acético glacial, y enfriando exteriormente con hielo. Añadiendo una molécula gramo de nítrico fumante, mezclado con su volumen de ácido acético, el líquido toma color rojo con ligero aumento de temperatura. Diluyendo una prueba con agua, no hay precipitación. Si se añade $^1/_2$ molécula gramo más de nítrico, mezclado con ácido acético, hay elevación de temperatura; al propio tiempo se separan cristales y el líquido, que al principio había tomado color rojo carmín intenso, pasa a

(1) B. *10*. 761 (1877).

pardo rojizo. A medida que transcurre el tiempo, el producto toma aspecto cada vez peor. Diluyendo con agua, se obtiene un líquido verde y un precipitado amarillo muy débil que cristaliza del ácido acético en largas agujas de color verdoso. Por recristalización en ácido acético, se obtienen agujas amarillas. P. f. = 160°-162°. Se ha formado, pues, la mononitro; pero con rendimiento muy malo.

En vista de que la nitración en disolución acética no daba buenos resultados, se recurrió a nitrar la dimetilanilina en disolución sulfúrica.

Cinco gramos de la amina se disuelven en 40 gr. de ácido sulfúrico concentrado, y a la disolución, enfriada exteriormente con hielo, se añade una molécula gramo de ácido nítrico fumante. A las primeras gotas hay ya elevación de temperatura, tomando el líquido color rojo claro. Después de añadir todo el ácido nítrico, se deja hasta el día siguiente y se diluye con agua; precipita un cuerpo amarillo que cristaliza del ácido acético en agujas amarillas. P. f. = 164°. Se ha obtenido la mononitro, con rendimiento bastante bueno.

Más tarde se vió que este procedimiento estaba ya indicado en el Beilstein (II, 330). Al mismo tiempo se forma también la metanitrodimetilanilina.

Ensayos de nitrosación de la p-nitrodimetilanilina

Añadiendo un exceso de $NaNO_2$, disuelto en poca agua, a una disolución de p-nitrodimetilanilina en ácido clorhídrico concentrado, enfriada exteriormente con hielo, no se observó fenómeno alguno. Diluyendo el líquido con agua, se precipitó la nitrodimetilanilina inalterada.

Análogos resultados se obtuvieron añadiendo el $NaNO_2$ sólido, aun sin enfriar la disolución de la nitrodimetilanilina.

COLORANTES AZOICOS DEL BIFENILO

La importancia de los colorantes azoicos del bifenilo se debe, como es sabido, a su carácter de materias colorantes sustantivas para el algodón.

El primer colorante de esta naturaleza introducido en el comercio fué el rojo Congo

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} SO_3Na \\ NH_2 \end{array} \right. \\ | \\ C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ SO_3Na \end{array} \right. \end{array}$$

obtenido copulando el tetrazoico de la bencidina con el naftionato sódico. Esta materia colorante se utiliza todavía y en grandes cantidades, a pesar de su poca solidez para el sudor, etc.

Desde entonces, y dada la importancia de los colorantes sustantivos, se ha hecho un estudio intensísimo, y hoy día se conocen muy bien las condiciones para obtener, partiendo de la bencidina y las bases análogas, materias colorantes sustantivas. Estas condiciones pueden resumirse del siguiente modo:

a) La base de que se parte ha de ser una diamina.

b) Los dos grupos aminos deben estar en posición *para,* respecto del enlace de los dos núcleos bencénicos o respecto de la cadena que los une.

c) En el caso de los derivados del bifenilo, la posición *orto*, respecto del enlace, ha de estar libre. Si esta posición está sustituída, sólo se obtienen colorantes sustantivos cuando se forma un anillo entre las dos posiciones *orto* de ambos núcleos.

Existe una relación característica entre el color de un azoico y su propiedad de teñir el algodón sin mordentar, mediante la cual puede predecirse qué bases proporcionan colorantes sustantivos. Las bases que suministran dichos colorantes dan matices azules y violeta con los ácidos naftolsulfónicos, y rojos con los naftilaminosulfónicos. En cambio, los compuestos isómeros, que no dan colores sustantivos, producen matices rojos con los ácidos naftolsulfónicos y amarillo-anaranjados con los naftilaminosulfónicos.

A pesar de que consta como condición, al parecer indispensable, la existencia de dos NH_2 en posición *para*, hemos visto que algunos colorantes derivados del aminobifenilo son sustantivos para el algodón. Tal es el caso, por ejemplo, del que se obtiene copulando el diazoico del *o*- y el del *p*-aminobifenilo con el ácido cromótropo. Realmente no es un colorante muy sólido al lavado, pero resiste perfectamente la comparación con el típico rojo Congo, desde este punto de vista. Semejante resultado no deja de ser interesante, pues demuestra que no son necesarias las condiciones antedichas para que aparezca el color sustantivo. Desde luego, no puede atribuirse en este caso la propiedad de teñir al grupo cromotrópico, pues el cromótropo de la anilina no tiñe el algodón.

Ante este resultado, interesaba ver si otros colorantes de los obtenidos se conducían de modo semejante. El colorante que nosotros llamamos semirrojo Congo

$$C_6H_5 - C_6H_4 - N = N - C_{10}H_5 \begin{cases} SO_3Na \\ NH_2 \end{cases}$$

tiñe perfectamente el algodón y es tan sólido al lavado como el rojo Congo. Sube perfectamente en la fibra, sin necesidad de añadir al baño sal o sulfato sódico, y teniendo en cuenta que el anaranjado producido es un color claro respecto del morado de los cromótropos, puede decirse que tiñe más intensamente que estos mismos.

Con los azoicos de la sal R nos encontramos en el mismo caso, aunque no tan manifiesto. El azoico sal R + *p*-aminobifenilo tiñe el algodón, aunque la solidez es menor que en los casos antes citados. Pero la sal R + anilina no le tiñe y, cosa notable, tampoco lo tiñe la sal R + *o*-aminobifenilo.

Con los azoicos del ácido N. W. aparece un hecho contrario. Ni los del *o*- y *p*-aminobifenilo ni el de la anilina puede decirse que sean sustantivos: todos se fijan algo sobre la fibra, pero suben tan poco, y el tinte es tan poco sólido (a pesar de trabajar en baño al 5 por 100), que sólo quedan teñidos de colores pálidos y, lo que es notable, no se marca apenas diferencia entre ellos, desde este punto de vista.

Todo lo dicho demuestra que, a pesar de no ser ninguno de estos colores utilizable prácticamente en tintorería, no puede afirmarse que el hecho de que un colorante sea sustantivo estribe en las causas antes expuestas, y creemos que este problema debe enfocarse en otro sentido, dándole más importancia al papel que desempeña el núcleo bifenílico.

La cuestión con esto planteada es vastísima, contentándonos por ahora con resaltar su importancia.

Considerado el problema desde el punto de vista de la obtención de nuevos colorantes sustantivos, ofrecía poco interés práctico; pues difícilmente podría llegarse, partiendo del bifenilo, a colorantes que pudieran competir con los conocidos en la actualidad, derivados de la bencidina.

Pero se presentan otros puntos dignos de tenerse en cuenta.

En primer lugar, la solidez a la luz. Schmidlin y García Banús (1) demostraron que el trifenilmetilo era muy inestable a la luz, y en cambio el tribifenilmetilo resistía durante años la acción de la luz solar. Aunque los colorantes azoicos no pueden compararse con las dos substancias mencionadas, como son los más fáciles de obtener y de emplear, valía la pena de comparar la solidez a la luz de un mismo azoico preparado con anilina y con un derivado del bifenilo. También interesaba estudiar la variación del color al pasar del benceno al bifenilo.

Tratándose de colorantes ácidos, y destinados, por consiguiente, la lana y a la seda, tiene interés primordial el *igualado*, es decir, que en

(1) *An. Soc. Esp. Fís. Quím.*, *10*. 166 (1912).

un mismo baño tiñan por igual (en intensidad y en matiz) dos fibras, con el fin de poderlos utilizar en tejidos que sean mezcla de ambas.

Se presentaba también otra cuestión muy importante. No es posible obtener aisladamente el *p*- y el *o*-nitrobifenilo; siempre se obtienen mezclas que hay que separar. Es preciso, por lo tanto, ver si los colorantes obtenidos con los derivados *orto* y *para* difieren mucho en matiz o no, pues en este último caso el problema se acercaría a su resolución industrial, ya que bastaría reducir la mezcla de los dos nitrobifenilos, tal y como se obtiene en la nitración, sin tenerse que preocupar de su separación y de la de las aminas, que es una de las operaciones que han de encarecer más las primeras materias.

No tenemos la pretensión de haber resuelto todos los problemas planteados, pero hemos logrado llegar a conclusiones que orientarán el trabajo futuro.

Solidez a la luz

Los ensayos se hicieron sobre lana teñida al 3 por 100 y mantenida detrás del vidrio de una prensa de las usadas para sacar pruebas fotográficas. Permanecieron cincuenta días (meses de junio y septiembre), lo que significa que fueron sometidas a insolación muy intensa. Apenas variaron los matices y, desde luego, no puede deducirse ninguna conclusión, dada la estabilidad determinada entre los colores del benceno y del bifenilo.

Influencia del núcleo bifenílico en el color

Para que los resultados de este estudio fueran científicos, debían haberse realizado comparando las curvas de absorción de los respectivos compuestos, única manera de definir cuantitativamente una substancia coloreada. Pero a falta de un espectrógrafo para la zona ultravioleta, nos hemos contentado con los resultados del tinte, realizado siempre en las mismas condiciones, dentro de lo posible.

Aunque los resultados son bastante complicados, pueden establecerse algunas reglas generales.

Al pasar de la anilina al *o*-aminobifenilo, el carácter del color va-

ría poquísimo, en general; en cambio, varía radicalmente con *p*-aminobifenilo.

Así, por ejemplo:

Anilina + sal R: Punzó (OR, tono normal Mulliken).....
- *o*-aminobifelino + sal R: Punzó (rojo anaranjado, ligeramente más rojizo que el de la anilina).
- *p*-aminobifelino + sal R: Rojo púrpura, con tendencia al violeta (R, tono normal Mulliken).

Anilina + ácido N. W. (1): Punzó (rojo, casi anaranjado) (entre OR y O, tono normal Mulliken).
- *o*-aminobifenilo + ácido N. W.: Casi idéntico, algo más rojizo.
- *p*-aminobifelino + ácido N. W.: Rojo escarlata (OR, tono normal Mulliken).

En general, los colorantes derivados del *p*-aminobifenilo dan matices mucho más intensos y más altos que los del *o*-aminobifenilo; por ejemplo:

I { *o*-aminobifenilo + sal R = Punzó. Rojo anaranjado. OR, tono normal.
  { *p*-aminobifenilo + sal R = Rojo púrpura. R, tono normal.

II { *o*-aminobifenilo + sal G = Anaranjado débil, entre O y YO, tono normal.
   { *p*-aminobifenilo + sal G = Rojo (con tendencia al anaranjado). RO, tono normal, más vivo.

III { *o*-aminobifenilo + ác. N. W. = Rojo (con tendencia al anaranjado). Entre OR y O, tono normal.
    { *p*-aminobifenilo + ác. N. W. = Rojo escarlata. OR, tono normal.

Estos resultados indican que no podrían emplearse, en la práctica, las mezclas de las aminas, pues es tal la variación de matiz, que seguramente una pequeña alteración de sus concentraciones se traduciría por una modificación del matiz, siendo difícil obtener un color tipo, que es uno de los problemas más interesantes en la práctica.

Tal vez el ácido N. W., entre los ensayados, permitiría una mezcla; pero hay que probarlo, y desde luego puede decirse que es el que menos interés ofrece, porque es el más semejante al de la anilina.

Muy notables son los cromótropos. El de la anilina o cromótropo 2R (el empleado para los ensayos procedía de la casa Meister, Lucius y Bruning) da un rojo (entre R y OR, tono normal), no muy sólido por cierto al lavado.

Los *p*- y *o*-aminobifenilo, siguiendo la misma regla, pasan al púrpura obscuro o morado, mucho más intenso con el *para* (R, matiz 2) que con el *orto* (entre R y VR, tono normal).

---

(1) N. W.=Neville Winter.

En este caso podría intentarse el trabajo con la mezcla de aminas, pues el matiz varía poco y sólo varía notablemente su intensidad. Seguramente podría trabajarse con baños menos cargados, cuando menos para la lana. El desarrollo en negro se hace sin dificultad, pero hay que emplear más dicromato, y es lento.

Se agotan los baños de un modo notabilísimo con estos colorantes (más aún, sin embargo, con los de la sal R), y sin necesidad de añadir sal común o sal de Glauber, queda el baño hacia el final del tinte casi incoloro. Esto solo demostraría la solidez extraordinaria al lavado que poseen los citados cromótropos.

La influencia del grupo NO_2 se ha estudiado sólo para los derivados 3-nitro-4-aminobifenilo y 4-nitro-4'-aminobifenilo, comparándolos, respectivamente, con los de la *o*- y *p*-nitranilina. Claro es que hubiera sido interesante preparar los derivados del *o*-aminobifenilo; pero esto hubiera alargado nuestro trabajo notablemente, por la dificultad de obtener las primeras materias, y lo hemos dejado para otra ocasión.

Con la sal R no varía prácticamente el matiz; con los derivados de la anilina varía muy poco; con los del bifenilo, aún menos; así, por ejemplo, los colores que producen el *p*-aminobifenilo y el *p*-amino-*p'*-nitrobifenilo con la sal R, son a la vista prácticamente idénticos. El segundo sube mejor durante el tinte e iguala mejor sobre lana y seda. Pero en cambio esa misma gran afinidad que tiene por la fibra hace que no iguale tan bien sobre lana, si no se tiñe con cuidado.

Lo mismo puede decirse de los colorantes que resultan copulando los nitroaminobifenilos en cuestión con la sal G y el ácido N. W. Así, pues, como la solidez de los que dan los aminobifenilos es muy buena, no vale la pena ni ofrece interés alguno partir de los nitro-aminos.

De un modo muy distinto se portan los cromótropos. El de la *o*-nitralina es un rojo obscuro con tendencia al violeta, pero en cambio el cromótropo de la paranitranilina ya es un Burdeos muy semejante (e incluso más intenso) que el del *p*-aminobifenilo. Este cromótropo de la *p*-nitranilina tiene tal afinidad por la lana, que iguala muy mal.

Pues bien: al pasar a la serie de los nitroaminobifenilos, se obtienen ya colores francamente morados de una solidez extraordinaria al lavado y a la luz, que igualan muy bien sobre lana y seda, con tendencia a dar matices más intensos en la seda que en la lana, al revés de lo que sucede con todos los anteriores.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención de los colores

La preparación de los colorantes azoicos comprende, como es sabido, dos períodos principales: *a)* diazotación de una amina, para introducir en su molécula el grupo *cromóforo* —N=N—, obteniendo de este modo el *cromógeno;* y *b)* copulación de éste con el cuerpo portador del grupo *auxocromo* (aminas, fenoles, ácidos naftiónicos y fenolsulfónicos, etc.).

Siendo nuestro único objeto, según se desprende de los párrafos anteriores, el estudio de la influencia que en el matiz y otras propiedades del color ejercen el núcleo bifenílico y el grupo NO_2, no nos hemos detenido en investigar cuáles son los mejores métodos para obtener dichos colores con mayor rendimiento y en mayor grado de pureza. Por tal motivo nos limitaremos, en este lugar, a describir brevemente los procedimientos utilizados.

Diazotación del o- *y* p-*aminobifenilo*

Sobre una disolución de 19 gr. de la amina en 35 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 500 c. c. de agua, enfriada con una mezcla de hielo y sal, se vierten, poco a poco, mientras se agita enérgicamente, 8,5 gr. de nitrito sódico (teórico 7,7 gr. de 100 por 100), disueltos en 200 c. c. de agua. Los clorhidratos de estas dos aminas, y muy especialmente el del *p*-aminobifenilo, son poco solubles en agua, por lo cual hay que efectuar la disolución en caliente. Al enfriar se precipitan los clorhidratos, pero a medida que se añade el nitrito van disolviéndose poco a poco hasta obtener un líquido casi transparente, de color amarillo claro.

Diazotación de la p-*nitranilina*

Se disuelven 14 gr. de *p*-nitranilina en 45 c. c. de ácido clorhídrico concentrado y 50 c. c. de agua, calentando en el b. de M., y la disolución obtenida se vierte, todavía caliente y de una vez, sobre una mezcla fría de 500 a 600 c. c. de agua, 8 gr. de nitrito sódico y 10 c. c. de ácido

clorhídrico, a la cual se han añadido de antemano algunos trozos de hielo. Al cabo de un corto rato de agitación, y algunas veces inmediatamente, se obtiene un liquido amarillo, casi trasparente. Hay que emplear el gran exceso de ácido clorhídrico indicado para evitar la formación del diazoamino $NO_2 — C_6H_4 — N = N — NH — C_6H_4 — NO_2$, el cual se precipita en forma de copos amarillos.

Diazotación de la o-*nitranilina*

Se siguió el mismo procedimiento indicado en la *p*-nitranilina, aunque no con tan buenos resultados. A causa de la presencia del grupo NO_2 en posición *orto*, respecto del grupo NH_2, la *o*-nitranilina es una base muy débil, y al verter su disolución clorhídrica en agua, el clorhidrato se hidroliza parcialmente antes de que haya podido reaccionar con el ácido nitroso. De este modo se separa *o*-nitranilina libre, que se diazota con mucha dificultad.

Diazotación del 3-nitro-4-aminobifenilo

La diazotación de este cuerpo, así como la de su isómero el 4-4′-nitroaminobifenilo, ofrece grandes dificultades, a causa de su poca solubilidad en los ácidos. 8 gr. del *o*-nitroaminobifenilo se disuelven en caliente en 100 c. c. de ácido acético glacial, y sobre la disolución enfriada se añaden, poco a poco y agitando, 2,5 gr. de nitrito sódico, disueltos en 40 c. c. de agua. Al enfriar la disolución acética, se precipita parte del nitroamino, que se va redisolviendo a medida que avanza la diazotación. Sin embargo, no llegó a obtenerse un líquido claro, aun después de agitación enérgica sostenida varias horas.

Diazotación del 4-amino-4′-nitrobifenilo

Se disuelven 4 gr. del nitroamino en 20 c. c. de ácido clorhídrico y agua, del modo indicado al hablar de la preparación de este cuerpo; se enfría el líquido con hielo y sobre él se vierte una disolución de 1,2 gr. de nitrito sódico en 40 c. c. de agua. Al cabo de varias horas de agitación, quedan todavía 1,4 gr. de nitroamino sin diazotar.

Copulación de las sales de diazonio

Con este objeto se utilizaron únicamente los ácidos naftolsulfónicos siguientes: sal R, sal G, ácido cromotrópico, ácido de Neville Winter y ácido de Cleve.

Se disuelve el peso calculado de ellos en la cantidad necesaria de lejía de sosa para que el líquido permanezca alcalino durante todo el transcurso de la reacción, y sobre la disolución alcalina, convenientemente diluída, se vierte, en chorro delgado y agitando, la disolución recién preparada del diazonio. Una vez terminada la copulación, se acidifica con ácido acético, lo cual determina naturalmente una modificación más o menos notable del matiz.

Los colores de Neville Winter son muy poco solubles en líquido ácido; los de Cleve, insolubles por completo. Gracias a esta propiedad, se separan sin necesidad de salar el líquido. En los demás casos hubo de favorecerse la precipitación añadiendo sal común sólida y agitando enérgicamente.

Teñido

El teñido de la lana y seda se efectuó al 5 por 100, excepto con los cromótropos y los rojo Congo, para los cuales se emplearon baños al 3 por 100.

El desarrollo en negro de los cromótropos se llevó a cabo tiñendo previamente la lana al 8 por 100 (cromótropos de la anilina y del *p*- y *o*-aminobifenilo) o al 5 por 100 (cromótropos de las nitranilinas y de los nitroaminobifenilos), añadiendo luego al baño 6 por 100 de dicromato potásico y prolongando la ebullición por una hora, aproximadamente. En algunos casos (cromótropos de la *o*-nitranilina y del *o*-nitroaminobifenilo) hubo necesidad de añadir más dicromato y hervir durante una hora y media.

Se empleó baño acético al 3 por 100, al cual añadimos 15 por 100 de sulfato sódico. Con los cromótropos y los colorantes de la sal R y del ácido N. W. el baño se agotó rápidamente y casi por completo, sin nueva adición de sal de Glauber. La mayoría de los demás colores empleados requieren mayor cantidad de dicha sal. A causa de su completa insolubilidad en líquido ácido, los colores de Cleve no pudieron utilizarse para el teñido de lana y seda.

La fibra se purificó hirviéndola primero con disolución de jabón de Marsella durante tres cuartos de hora, lavándola luego con disolución diluída de carbonato sódico y, por último, con agua corriente.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado la acción del ácido nitroso sobre el dimetilaminobifenilo, determinando la constitución del nitrodimetilaminobifenilo resultante.

Se han aislado y estudiado diferentes derivados de este compuesto.

Se han revisado y corregido los métodos de preparación de diferentes compuestos que se han necesitado (nitrodimetilanilina, *o*-aminobifenilo, etc.).

Se ha revisado la acción del HNO_2 sobre la tetrametilbencidina y la nitrodimetilanilina,

Se han preparado diferentes colorantes azoicos nuevos, derivados de los aminobifenilos, y se ha hecho un estudio comparativo con los correspondientes de la anilina.

Finalmente, queremos expresar el más profundo agradecimiento a nuestro querido maestro, el doctor García Banús, gracias a cuya dirección y apoyo hemos podido llevar a feliz término el presente trabajo.

Barcelona. Laboratorio de Química orgánica de la Facultad de Ciencias.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE NÚMERO

Páginas

Reseña de la segunda Asamblea general del Consejo Internacional de Investigaciones, celebrada en Bruselas del 25 al 29 de julio de 1922.. 323
Número atómico del celtio, por *G. Urbain*..... 328
Sobre la estructura del espectro de líneas del manganeso y su explicación por el método de los cuantos internos, por *A. Sommerfeld*..... 331
El paramagnetismo y la estructura del átomo, por *B. Cabrera*..... 348
Densidad normal del nitrógeno químico, por *E. Moles*..... 376
La constante magnética de los complejos crómicos y oxicrómicos, por *B. Cabrera* y *S. Piña*..... 385
Bifenilo. Historia y preparación de sus derivados, por *Juan Ferrer Tomás*..... 421

La suscripción a esta REVISTA se hace por tomos completos, de 500 a 600 páginas, al precio de 15 pesetas en España y 30 francos en el extranjero, en la Secretaría de la Academia, calle de Valverde, número 26, Madrid.

Precio de este cuaderno: **5 pesetas.**

REVISTA

DE LA

REAL ACADEMIA DE CIENCIAS

EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DE

MADRID

TOMO XX: 5.º DE LA 2.ª SERIE

SMITHSONIAN INSTITUTION
APR 7 1927
NATIONAL MUSEUM

MADRID
IMPRENTA CLÁSICA ESPAÑOLA
GLORIETA DE LA IGLESIA
1923

Informe de la obra titulada Metalografía aplicada a los productos siderúrgicos. Curso complementario dado en la Universidad de Oviedo el año 1921 por Emilio Jimeno Gil, catedrático de Química inorgánica de dicha Universidad

Ponente:

Don José Marvá

Como preliminar del informe sobre el libro del docto catedrático de la Universidad de Oviedo, es pertinente consignar que la materia en aquél contenida tiene un antecedente de interés en la Memoria científica número 397 del Bureau of Standards de Washington, en la que el señor Jimeno estudia, en colaboración con Rawdon, del mencionado Instituto, la relación que existe entre el número de dureza Brinell y el tamaño del grano de los aceros al carbono, recocidos. Y puede decirse que este opúsculo constituye un antecedente de la obra que aquí examinamos, porque tal tema no puede estudiarse sino con los procedimientos de la Metalografía.

Los aceros objeto de ese estudio tenían proporciones de carbono entre 0,07 y 1,12 por 100; es decir, desde el extra-dulce hasta el hiperentectoide, muy duro. Estos aceros fueron sometidos a distintos tratamientos mecánicos y térmicos, a fin de obtener tamaños muy variados de grano, determinando después su dureza por el método de Brinell.

Contra lo que podría esperarse, el tamaño del grano no ejerce influencia decisiva sobre la dureza del material, y, por el contrario, los autores formulan, entre otras conclusiones, las dos siguientes, que no carecen de importancia.

El tamaño del grano es un factor de importancia secundaria comparado con los demás que intervienen en el problema.

No existe una relación sencilla entre el tamaño del grano y la dureza Brinell, como existe en los metales y aleaciones de estructura más sencilla.

El número de muestras ensayadas fué muy considerable, y las micrografías que ilustran el trabajo son excelentes.

Pasemos ahora al comentario de la obra que motiva este informe.

Apunta el autor en su introducción que sus compañeros de la Facultad de Ciencias de Oviedo le encargaron la redacción del Curso complementario de Metalografía cuando se encontraba aún en Norteamérica, y que se apresuró a aceptar con el deseo de que la Facultad interviniera en la actividad industrial de Asturias. Con razón dice en su prólogo el doctor Cabrera que la Facultad de Ciencias de Oviedo merece plácemes por su iniciativa y por haber editado el libro.

Es corriente atribuir el origen de los estudios metalográficos a una extensión de la Petrografía, que ya a mediados del siglo anterior venía empleando el microscopio en el análisis de los constituyentes de las rocas. La opinión autorizada de Roberts-Austen y Neville contradice, sin embargo, esa hipótesis, y estima que la metalografía procede directamente del estudio de los meteoritos. En efecto, si recordamos los trabajos ejecutados con esos minerales hace más de un siglo, la técnica en ellos aplicada y los resultados obtenidos, se puede presumir que en ellos se encuentra el germen que, desarrollado mucho más tarde, constituye la actual ciencia metalográfica. La composición y estructura de los hierros meteóricos se determinaba mediante el examen de los diseños que aparecían en una superficie pulimentada al atacarlos con un ácido. Tales diseños fueron observados por Widmanstätten en 1808, y han dado nombre a la «estructura de Widmanstätten» que, mediante un tratamiento apropiado, se presenta en los aceros moldeados, bien conocida de los metalografistas, y que no discrepa esencialmente de la observada en los meteoritos. Entre la mencionada fecha y la de 1864, en que Sorby presentó a la Asociación Británica su trabajo «Fotografías microscópicas de varios hierros y aceros», no apareció ningún estudio sobre esta materia, y por eso suele llamarse a Sorby el padre de la Metalografía. A éste siguieron Martens, con su *Investigación Microscópica de los metales*, y Osmond, con su obra *Sobre la metalografía microscópica*. En las postrimerías del siglo XIX y comienzos del XX la bibliografía sobre estas cuestiones es copiosísima, y los nombres de los tratadistas más significados en Inglaterra, Estados Unidos, Francia, Alemania e Italia están en la memoria de todos. Las amplias notas bibliográficas que, a modo de apéndice, cierran cada capítulo de la obra del profesor Jimeno contienen todo lo más interesante que sobre la materia se ha escrito, y revelan en el autor un conocimiento cabal de las fuentes. En España, y aparte de la obra de Torrado y Serrano, citado por el autor, han aparecido de tiempo en tiempo estudios debidos a

Herrero, Casaus y algunos más. En los Congresos de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias y en el primero de Ingeniería, celebrado en Madrid, el Instituto de Metalografía de la Escuela de Minas, varios establecimientos de Artillería y el Laboratorio del Material de Ingenieros presentaron microfotografías de hierros, aceros y aleaciones que no desmerecían de las obtenidas en los países donde esta rama de la Ciencia ha realizado mayores progresos.

Trata seguidamente el autor, en un capítulo denominado «Generalidades», de las propiedades físicas y mecánicas de los metales y de su estructura. Al estudiar la fatiga, dice: «Después de la rotura se observa que el grano del acero se ha hecho muy grande, y se dice que el material ha cristalizado.» Opinamos que esta concepción del fenómeno de la fatiga, que es, por decirlo así, la tradicional, no ha recibido sanción de la experiencia. En rigor, la doctrina tradicional no era ésta, sino que el material de fibroso se cambiaba en cristalino; pero no creemos que una ni otra puedan ser aceptadas hoy.

Al examinar la estructura define el autor como «alotiomórfica» la forma irregular que adoptan los cristales bajo la presión recíproca originada por la existencia de distintos centros de cristalización. Declaramos que no nos satisface la calificación de alotiomórfico ni tampoco la de «alotrimórfico» adoptada por Sauveur y otros. La palabra y el concepto han sido tomados de la Petrología, en la cual venía designándose como «allotriomórficos» a los cristales de las rocas ígneas holocristalinas, cuya forma estaba impuesta por los cristales preexistentes inmediatos. Esta palabra tiene perfecta justificación etimológica *(allotrio*, extraño; *morphe*, forma), como la tienen también las expresiones xenomórfico y anhédrico. Esta última es, quizá, la más adecuada de todas ellas.

Las «líneas de Neumann», mencionadas por el autor en el mismo capítulo, son, como las de Widmanstätten, antes indicadas, una aportación del estudio de los meteoritos y fueron encontradas por Neumann en 1848; se presentan generalmente en los meteoritos marcando los planos de crucero, y en los metales, en las condiciones que define el autor, quien indica con precisión sus diferencias respecto a las bandas de resbalamiento.

Trata después de la técnica metalográfica, comprendiendo el pulimento, el ataque y el examen de las muestras. La exposición es, aunque muy condensada, perfectamente clara.

Entra seguidamente en el estudio de la constitución de los sistemas metálicos. Trata de la alotropía, que tan interesante papel representa en el estudio de los aceros, y aborda la exposición de la regla de las fases de Gibbs. Recordemos que la regla de las fases fué formulada por

Willard Gibbs en 1878, cuando era profesor en la Universidad de Yale.

Se ha hecho indispensable el estudio de dicha regla desde que, basándose en ella, trazó Roozeboom su famoso diagrama de equilibrio térmico del sistema hierro-carbono; pero no podemos sustraernos a la idea de que se han exagerado las posibilidades de la regla de las fases al trazar muchos diagramas de aceros y aleaciones. El mencionado de Roozeboom es, sin embargo, de los más justificados, y su conocimiento es indispensable para todo el que desee iniciarse en el estudio metalográfico de los aceros. La exposición de la regla de las fases por el autor y la que poco después hace de la solidificación de las aleaciones binarias es algo obscura por excesivamente condensada; la concisión del texto puede ser suplida por la explicación del profesor—no olvidamos que se trata de una obra didáctica—; pero sin esa explicación complementaria la inteligencia del texto no es fácil. Se observará, también, que la curva de enfriamiento, con arreglo a la ley de Newton, no es parabólica, sino logarítmica.

Pocas observaciones hemos de hacer al capítulo siguiente, relativo al diagrama de equilibrio del sistema hierro-carbono. El autor estudia metódica y satisfactoriamente el diagrama publicado por la Asociación Internacional para el Ensayo de Materiales, después del Congreso de 1912; es, en rigor, el diagrama de Roozeboom con muy ligeras variantes.

Pasa después a la determinación de los puntos críticos de los aceros por el trazado de curvas de temperaturas y tiempos, por el método de las velocidades inversas, debido a Osmond, y por el diferencial, ideado por Roberts-Austen, quizá el más empleado hoy; hubiera convenido trazar un esquema de este último procedimiento, cuyo estudio sería interesante para el alumno. Aunque, como indica el autor, los cuerpos neutrales empleados en el método diferencial pueden ser de platino, lo corriente es emplear los de porcelana.

El capítulo siguiente ofrece sumo interés por estar dedicado al estudio de los constituyentes metalográficos: ferrita, cementita, perlita, grafito, austenita, martensita, troostita, sorbita. Los caracteres de estos constituyentes están perfectamente definidos; las micrografías que acompañan al texto son, en general, excelentes y facilitan extraordinariamente la comprensión del texto. Discutible parece, sin embargo, la afirmación de que la máxima dureza de la martensita corresponde a la proporción 0,9 por 100 de carbono. De aquí se deduciría que los aceros eutectoides al carbono recibirían temple más enérgico que los hiper-eutectoides, lo que está en contradicción con algunos resultados de la experimentación.

No menor interés ofrece el capítulo siguiente, que contiene el estudio

de la microestructura de hierros y aceros y la clasificación de los aceros con arreglo al carbono combinado que contienen.

El autor define el acero por la ausencia completa o casi completa de escorias. No existe hoy conformidad de la definición de los aceros, y siempre que esta cuestión fué promovida en la Asociación Internacional para el Ensayo de Materiales, los diferentes países se mostraron irreducibles en la defensa de sus respectivos puntos de vista. Tiende a prevalecer la sustentada por el autor, que tal vez convendría complementar en esta forma: producto exento de escorias y obtenido por fusión, con 0,1 a 1,6 por 100 de carbono combinado.

A continuación enseña cómo partiendo de las cantidades de ferrita, perlita y cementita libre, puede estimarse muy aproximadamente la proporción de carbono en los aceros.

En efecto: aunque de ordinario se considera este procedimiento como subordinado a los que brinda el análisis químico, es lo cierto que por medición o pesada de las áreas de ferrita y perlita de un acero hipo-eutectoide o eutectoide se calcula muy fácilmente la proporción de carbono con aproximación no inferior a la que permiten, no sólo los mencionados procedimientos, sino también los de combustión de Mahler y Goutal, el de Wiborgh y, en general, cuantos conoce la Técnica. Pero no sólo puede deducirse del examen de una microfotografía la proporción de carbono, sino su carga de rotura por tracción. Basta para ello con saber que la resistencia a la rotura por extensión de la ferrita es de 26 kg./mm.^{2} aproximadamente, y la que presenta la perlita de unos 90 kg./mm.^{2}; partiendo de estos datos, las resistencias de las áreas de ferrita y perlita sumadas darán la resistencia del conjunto.

El capítulo VIII trata del acero fundido y de las impurezas en los aceros.

El autor emplea la palabra *fundición* en este capítulo en dos acepciones, lo que puede dar lugar a confusiones fácilmente evitables. La emplea como sinónimo de acero fundido, y es sabido que en la siderurgia española se acepta tradicionalmente como equivalente de arrabio, hierro colado, fundición de primera fusión. También la usa como sinónima de fusión, lo que puede producir error; en todo caso, resulta una anfibología de muy fácil remedio. No parece tampoco admisible el vocablo raíles por carriles o rieles. Pero, aparte de estas imperfecciones puramente de detalle y que en parte deben ser atribuídas al origen inglés de los libros consultados en esta sección por el autor, la doctrina acerca de la estructura e impurezas de los aceros parece bien orientada. Sólo se observará que la influencia del fósforo y azufre en los aceros, si bien perniciosa, no lo

es en la medida que venía atribuyéndosele en épocas anteriores; y que los pliegos de condiciones modernos tienden a una mayor tolerancia que la admitida antes.

El examen de los proyectiles lanzados por los alemanes sobre París, cuyos fragmentos acusaban proporciones de azufre y fósforo muy superiores a las admitidas hasta entonces, y que, sin embargo, habían resistido los enormes choques y presiones del disparo sin quebrantarse, originaron la revisión de las condiciones exigidas hasta entonces.

El tratamiento mecánico de los aceros está perfectamente estudiado en el capítulo siguiente; esto es, el IX; pero se observará que el empleo de algunas expresiones es poco conforme con el tecnicismo admitido; tales son *fuerza de tensión* por *resistencia a la tracción,* y *reducción de área* por *estricción*, entre otras. Una y otra son de origen británico y muy disculpables en quien, como el autor, ha trabajado asiduamente con técnicos norteamericanos.

Los ejemplos de recristalización, después de deformación y recocido, son interesantes, y las micrografías, obtenidas en parte por el mismo en colaboración con Rawdon, son claras y expresivas.

Los tratamientos térmicos de los aceros están expuestos en el capítulo X; son extraordinariamente interesantes e instructivas las micro-estructuras de las láminas XXIII y siguientes, acerca de recocidos y enfriamientos en el aire. El autor afirma con exactitud: «El examen microscópico no solamente da idea de la temperatura a que ha sido recocido un acero, sino que también indica muy claramente la velocidad con que se ha verificado el enfriamiento.» Esta afirmación, deducida lógicamente del texto, justifica la gran importancia de la metalografía para el taller siderúrgico.

Del estudio del temple, recocido y revenido, cuya importancia no puede encomiarse bastante, pasa el autor a las teorías del temple, materia abstrusa que ha originado y origina controversias sin fin. Después de exponer fielmente la teoría del carbono, las alotrópicas y otras, concluye con las siguientes palabras de Sauveur, que expresan el estado actual de la cuestión:

«Ninguna teoría de las presentadas hasta ahora satisface completamente nuestros deseos de una explicación científica aceptable de los muchos fenómenos que envuelve.»

Seguidamente trata de la cementación, de su objeto, temperatura, materias que se emplean para cementar y del tratamiento térmico más conveniente para la cementación.

Hemos encontrado excesivamente sumaria la exposición de los medios para determinar las temperaturas en los tratamientos térmicos. Opi-

namos que convendría incluir descripciones ilustradas del pirómetro Le Chatelier, de los aparatos Fery, termófonos pirámides Seger, etcétera.

El capítulo siguiente, XII de la obra, trata de los aceros especiales. Después de algunas consideraciones generales acerca de la constitución metalográfica de estas aleaciones, pasa al estudio de los aceros al níquel. De éstos dice el autor que «debido a su gran límite elástico pueden sufrir deformaciones notables que los aceros ordinarios no podrían sufrir sin romperse». No puede prestarse absoluta conformidad a esta observación; es indudable que, con respecto a un acero al carbono de igual ductilidad, al acero al níquel, tiene un límite elástico más elevado y, por consiguiente, admite coeficientes de trabajo más altos, que darán origen a deformaciones elásticas mayores, si los módulos de elasticidad de uno y otro son aproximadamente iguales; pasado el límite de elasticidad, las deformaciones que admitan sin romperse dependerán sólo de su ductilidad relativa; pero esas deformaciones y las cargas que las producen no tienen interés para el constructor, que no sometará nunca al material a esfuerzos superiores al límite elástico aparente, ni aun al de deformaciones proporcionales.

De los aceros al manganeso dice: «En la fundición son débiles tal vez por la presencia del carburo libre»; la expresión se presta a confusiones y conviene advertir que se refiere a las piezas moldeadas por fusión.

Entre las propiedades de los aceros al manganeso convendría mencionar una muy interesante: la de poseer una extraordinaria resistencia al desgaste por rodadura y rozamiento, lo que hace de ellos el acero ideal para la fabricación de carriles de vías férreas y tranvías.

De los aceros al molibdeno, dotados de propiedades interesantísimas, convendría tratar con mayor extensión.

«Los aceros perlíticos (al vanadio) tienen cargas de rotura tanto más pequeñas cuanto mayor es la proporción de carbono». Es de suponer que aquí se ha cometido una errata; lo indudable es que los aceros *perlíticos* al vanadio tienen una carga de rotura tanto más elevada cuanto mayor es la proporción de ese metal.

Los aceros rápidos al cromo-tungsteno son tratados con demasiada brevedad; convendría indudablemente dedicarles mayor extensión, por ser quizá los más interesantes entre los aceros especiales y los que han recibido aplicaciones más útiles.

Termina la obra con un capítulo dedicado a las fundiciones gris, blanca y maleable, y otro, muy breve, a los procedimientos macrográficos. Es

curioso e interesante el método magnético, descripto por el autor, para situar las grietas, oquedades y, en general, todas las soluciones de continuidad que pueda contener una pieza de acero.

Ultimada esta sumaria exposición del contenido de la «Metalografía aplicada a los productos siderúrgicos», la Academia estima como un deber de conciencia proclamar lo muy meritorio de este libro, habida cuenta de las condiciones de perentoriedad en que fué redactado. Los pequeños lunares que en el curso de esta noticia se han señalado no disminuyen el valor de la obra; son, a lo sumo, ligeras imperfecciones fácilmente subsanables en futuras ediciones, preparadas sin los apremios de tiempo en que ha sido elaborada la primera. La obra del señor Jimeno no es, como otras muchas dedicadas a la Metalografía, una compilación de datos entresacados de distintos libros, sino, en gran parte, trabajo directo realizado en talleres mecánicos y laboratorios dotados de excelente material y regidos por un personal adiestrado de larga fecha en la investigación metalográfica. Durante el año de su permanencia en los Estados Unidos tuvo ocasión de utilizar los consejos y enseñanzas de profesores distinguidísimos que iniciaron y encauzaron su labor en forma que le permitió un intenso rendimiento.

En resumen: el señor Jimeno, ventajosamente conocido en el medio científico español, y aun podríamos decir en el internacional, por sus monografías sobre temas de Físico-Química, dadas a conocer en los Anales de la Sociedad Española de Física y Química, en los Congresos de la Asociación Española para el Progreso de las Ciencias, en las publicaciones del Laboratorio de investigaciones físicas y en revistas extranjeras importantes, es acreedor a que le sea tenida en cuenta como un mérito más en su carrera la «Metalografía aplicada a los productos siderúrgicos» de que es autor.

28 febrero 1923.

Perfeccionamiento del manómetro regulador de presión en los aparatos para medición de volúmenes gaseosos a presión constante

por

Enrique Hauser

(Presentado en la Sesión de Ciencias Físico-Químicas del 16 de mayo de 1923)

En esta Revista (diciembre 1915) hice referencia a la aplicación del manómetro sistema Schondorff a mi aparato de medición para análisis de gases, cuya disposición se reproduce esquemáticamente en la figura 1.ª Como en el referido manómetro es el agua el líquido empleado para regular la presión, aparte del inconveniente de que una pequeña cantidad de gas pueda disolverse en dicho líquido, existe el de no permitir trabajar con gases secos o hacer determinaciones de humedad. La sustitución del agua por el mercurio, sin otra precaución, tenía el gran inconveniente de disminuir la sensibilidad del aparato, y el propósito de evitarlo es el que me ha movido a imaginar el artificio que es objeto de la presente nota.

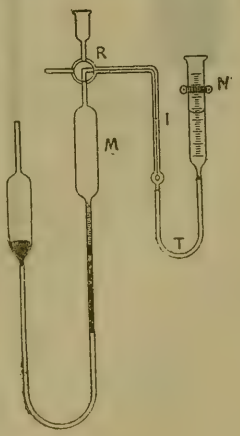


Fig .1.ª

La solución del problema se reduce a equilibrar la rama capilar a nivel fijo I (véase fig. 2.ª) del manómetro de mercurio (que ahora sustituye al agua) por una columna de agua de altura variable que carga sobre la rama libre y de mayor sección H de dicho manómetro. En consecuencia, el manómentro está formado de dos partes: una, de dos ramas fijas, que constituye el manómetro de mercurio, y la otra, de una rama móvil A, y otra flexible C, que va conectada a la rama libre del manómetro de mercurio. El tubo flexible y la rama móvil van llenos de agua en cantidad tal, que estando equilibradas las dos ramas de mercurio, el nivel del agua en la rama móvil A pueda igualarse al de

índice I en la rama capilar del mercurio; un estilete que se fija sobre A sirve para marcar esta coincidencia o las diferencias de nivel sobre la rama fija I.

Para poner en funciones este aparato se empieza por echar mercurio en las ramas fijas, quitando el sobrante o las burbujas de aire por la llave auxiliar L, haciendo así coincidir el nivel del mercurio en la rama capilar con el cero de la graduación (el nivel de la otra rama estará siempre algunos milímetros más alto a causa de la capilaridad). Hecho esto, se llena con agua el resto de la rama del manómetro de mercurio, y teniendo llenos de agua el tubo A y el de caucho C, que le prolonga, se le une a la oliva que debe terminar la rama libre del manómetro de mercurio. Una llave *r* permite aislar, cuando convenga, al manómetro del tubo medidor de volúmenes.

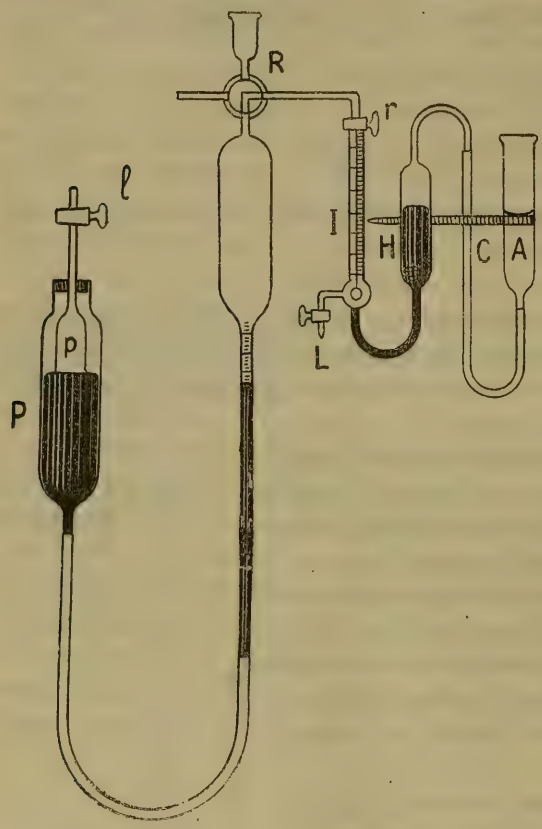


Fig. 2.ª

Por lo demás, la presión de este manómetro se regula, como en el de Schondorff, elevando el depósito A, si la temperatura aumenta (5 milímetros por 0°,1 a 20° C.), y bajándole de otro tanto, si la temperatura desciende; de igual manera se corrigen las variaciones de presión barométrica. Con el fin de ajustar el volumen del gas al nivel fijo I del mercurio del manómetro, se regula la altura del mercurio en la rama libre P del aparato de medición de volúmenes por medio de un pistón inmergente *p*, formado por un cilindro de vidrio que puede estar lleno de aire o de mercurio y que va dentro del depósito de mercurio.

Antes de llegar a una disposición definitiva para el regulador de volúmenes, he tenido que hacer varios tanteos, pues cuando el cilindro inmergente está cerrado por abajo, el empuje hacia arriba es muy grande si está lleno de aire, y resulta muy pesado cuando está lleno de mercurio. Además, si ha de tener el artificio la sensibilidad necesaria, requiere para dicho cilindro un diámetro relativamente grande, lo cual viene a disminuir la capacidad en mercurio del depósito, o sea de la rama móvil del aparato de medición, exagerando los inconvenientes antes citados. En consecuencia, he sustituído dicho cilindro cerrado por otro abierto por abajo, formando campana, que puede cerrarse por la parte superior mediante una llave *l*; con este artificio, el diámetro del pistón inmergente puede ser lo grande que se quiera, sin quitar mercurio al depósito, y en el momento de utilizarlo, basta cerrar la llave *l* y elevarlo o bajarlo de la cantidad conveniente.

No debo terminar estas líneas sin decir que al estudiar este aparato ha venido a mi recuerdo el Barómetro de Precisión imaginado por nuestro inolvidable compañero don Eduardo Mier y descrito en los *Anales de la Sociedad Española de Física y Química*, septiembre 1903, páginas 193-204.

(Laboratorio de Investigaciones Científicas de la Escuela de Minas.— Madrid.)

Sobre un sistema de geometría descriptiva del hiperespacio

por

Pedro M. González Quijano

En el número 18 de los *Comptes rendus* de la Academia de Ciencias de París, que corresponde a la sesión de 30 de octubre último, publica el académico señor d'Ocagne, el bien conocido autor de la Nomografía, una interesante nota sobre la representación plana del espacio, en la que trata de hacer derivar de un principio único los distintos modos de representación ordinariamente empleados que, por la forma como tradicionalmente se enseñan, parecen proceder de conceptos completamente distintos.

Este principio fundamental es formulado por el señor d'Ocagne en el siguiente párrafo:

«Constituyendo los puntos del espacio un sistema triplemente infinito, es decir, dependiente de tres parámetros, y los puntos del plano un sistema doblemente infinito, no es posible establecer una correspondencia unívoca entre los unos y los otros, ni, por consiguiente, obtener una representación simplemente puntual del espacio. Para realizar una representación plana del espacio, es absolutamente preciso hacer corresponder, de una manera unívoca, a cada punto de este espacio un elemento del plano dependiente de tres parámetros, y esto es teóricamente posible de una infinidad de maneras, pero prácticamente la elección debe limitarse entre elementos de trazado expedito y susceptible de construcciones sencillas, por las cuales puedan deducirse de los elementos representativos de puntos dados del espacio los de otros puntos ligados a los primeros por condiciones geométricas dadas. Esta consideración permite reducir muy sensiblemente el campo de las posibilidades a las que es dado recurrir.»

Esto sentado, el señor d'Ocagne hace observar que cualquier curva plana dependiente de tres parámetros podrá ser escogida para representar un punto del espacio, como hizo ya, por ejemplo, Cousinery, en

1828, con el círculo, llegando al sistema de representación por él denominado *geometría perspectiva*.

Más sencillo, al efecto, que cualquiera curva, será, sin embargo, un par de puntos; pero el par de puntos sobre el plano depende de cuatro parámetros; luego si el principio fundamental ha de quedar satisfecho, será preciso que una condición particular venga a reducirlos a tres. Esta condición podría ser, por ejemplo, que el par de puntos quedara alineado con un punto fijo, lo que se lograría en una doble perspectiva, en la que las dos proyecciones de cada punto deberán encontrarse en línea recta con el punto en que el plano de proyección es cortado por la recta que une los dos puntos de vista.

De esta representación, estudiada ya en general por Baudran en los *Nouvelles Annales*, en 1902, viene a deducir d'Ocagne la mayor parte de los sistemas usuales, que serían en definitiva casos particulares de aquél, y agrega a continuación:

«Los principios aquí aplicados serían susceptibles de extensión a la representación plana de un espacio de cuatro dimensiones. Dependiendo aquí cada puuto de cuatro parámetros, deberá ocurrir lo mismo con su elemento representativo en el plano; este elemento podrá ser, pues, un par de puntos, no sujeto esta vez a ninguna condición particular. Habría sólo que establecer un modo de correspondencia unívoca entre este par representativo y el punto del espacio cuadrimensional definido por sus cuatro coordenadas x, y, z, t, lo que puede evidentemente hacerse de muchas maneras.»

Como ejemplo, menciona el señor d'Ocagne, para terminar, el modo de representación del punto (x, y, z, t) por los puntos m' y m, extremos de dos vectores, resultantes respectivemente de (x, y) y de (z, t) y cuyos orígenes se encontrarán: el del primero, en un punto fijo 0, y el del segundo, en el punto m'.

La nota que acabo de resumir, aunque con significación y alcance diferente, no deja de presentar algunas analogías, que nada tienen de extraño, con un artículo publicado por mí en 1894 (1) acerca de la representación plana del hiperespacio, artículo que contiene, a lo que creo, el primer ejemplo de una representación de esta especie. Publicado además en una revista cuyos números de aquella fecha sólo se encuentran hoy con gran dificultad, me parece interesante reproducirlo a continuación:

---

(1) «Representación gráfica de los lugares hipergeométricos». *Madrid Científico*, 30 de diciembre de 1894.

Representación gráfica de los lugares hipergeométricos

La geometría descriptiva enseña los medios de representar sobre el plano un punto cualquiera del espacio; en el sistema que de ordinario se sigue, el punto viene representado por dos proyecciones; pero como el par de puntos del plano encierra cuatro parámetros arbitrarios, mientras que el punto del espacio sólo encierra tres, las dos proyecciones no por drán ser completamente arbitrarias y, en efecto, la recta que las une debe ser perpendicular a la línea de tierra.

Otra sería la condición de compatibilidad si el sistema de representación fuera diferente, pero es fácil asegurar que existe en cualquier sistema. En efecto: sean $x, y, z,$ las coordenadas del punto del espacio; $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2,$ las de los dos puntos que lo representan sobre el plano; estas últimas serán funciones determinadas de las primeras y se tendrá, poconsiguiente:

$$\alpha_1 = \varphi_1(x_1, y_1, z_1),$$
$$\alpha_2 = \varphi_2(x_1, y_1, z_1),$$
$$\beta_1 = \varphi_3(x_1, y_1, z_1),$$
$$\beta_2 = \varphi_4(x_1, y_1, z_1).$$

Eliminando $x_1, y_1, z_1,$ entre estas cuatro ecuaciones, nos quedaría una ecuación de condición entre $\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2$.

No sucede lo mismo cuando lo que se trata de representar es un punto del hiperespacio; entonces su representación podrá hacerse por un par de puntos completamente arbitrario, porque el punto del hiperespacio y el par de puntos del plano tienen el mismo grado de indeterminación.

Entre los infinitos sistemas que pudieran seguirse, sólo expondremos en este artículo, y a la ligera, el más sencillo de todos, que se deriva inmediatamente del sistema de coordenadas rectangulares.

Sea A $(x_1, y_1, z_1, t_1,)$ el punto que se trata de representar.

Si por este punto se traza un plano paralelo al de las $zt,$ dicho plano cortará al de las xy en un punto $a,$ cuyas coordenadas serán (x_1, y_1, o, o); el punto a será la proyección del A sobre el plano (x, y). Del mismo modo podremos determinar otro punto a' $(o, o, z_1, t_1),$ que será la proyección del A sobre el plano (z, t).

Recíprocamente, si se nos dan las dos proyecciones a y a', el punto A queda determinado, porque podemos conocer inmediatamente sus cuatro coordenadas; luego las dos proyecciones a y a' pueden representar al

punto A, y para tenerlas sobre un mismo plano bastará llevar a coincidir con este plano los *(x, y)* y *(z, t)*.

Para mayor sencillez, haremos que los ejes OY y OX caigan sobre los OZ y OT, respectivamente, de suerte que la parte positiva de los primeros corresponda a la negativa de los segundos (fig. 1.ª). Esto supuesto, si por el punto *a* trazamos una paralela a OZ, y por el punto *a'* una paralela a OX, el punto a_1 de intersección de estas dos rectas podrá considerarse como la proyección del punto A sobre el plano *(x, z)*; análo-

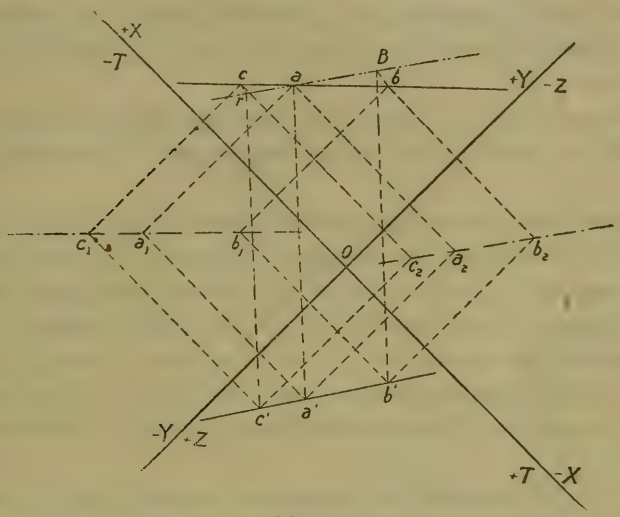


Fig. 1.ª

gamente el punto a_2 podrá ser considerado como la proyección de A sobre *(y, t)*. Estas proyecciones auxiliares nos serán de gran utilidad en lo sucesivo.

Pasemos a representar la recta:

Una recta queda determinada por dos de sus puntos A *(a, a')* y B *(b, b')*; todos los demás puntos de la recta se proyectarán sobre las rectas *ab* y *a' b'*, respectivamente; pero la recíproca no es cierta, porque si

$$mx + ny + p = 0,$$
$$m'x + n'y + p' = 0,$$

son las ecuaciones de las dos rectas, todos los puntos del hiperespacio que las satisfagan se proyectarán sobre *ab* y *a'b'*, y dichas dos ecuaciones representan un plano.

Para determinar un punto de AB, podremos fijar arbitrariamente sobre *ab*, por ejemplo, la proyección *c* correspondiente; la otra se encon-

trará sobre $a'b'$, completamente determinada, y para hallarla observaremos que la proyección de AB sobre *(xz)* será la recta a_1b; luego, si trazamos por c la cc_1 paralela a OZ, y por c_1 la c_1c', paralela a OX, el punto c' será el pedido. Como comprobación, el punto c_2 deberá encontrarse sobre la recta a_2b_2.

De la construcción anterior se deduce que los segmentos ac y ab son proporcionales a los $a'c'$ y $a'b'$; esta observación permite prescindir en e trazado de la recta a_1b_1. En efecto: si por a trazamos la $a\beta$, paralela a $a'b$, y por b' la $b'\beta$, paralela a aa', y unimos el punto β de intersección con el b, bastará, para encontrar el punto c', trazar $c\gamma$ paralela a $b\beta$ y $\gamma c'$ paralela a aa'.

Si los puntos a' y b' coincidiesen, la proyección de la recta AB sobre *(zt)* sería el punto a'; AB sería perpendicular al plano *(zt)* y paralela al *(x).y*

Un plano queda determinado por tres puntos A*(a, a')*, B*(b, b')*, C*(c, c')* (fig. 2.ª), y conocidos éstos se puede encontrar, en general, una de las proyecciones de un punto del plano, si se nos da la otra. En efecto: sea m la proyección que se nos da: por este punto tracemos una recta cualquiera mn, que cortará en l y h a las ab y bc; los puntos L y H del plano se proyectarán sobre *(zt)* en los puntos l' y h', y como la proyección de m sobre *(zt)* deberá encontrarse sobre $l'h'$, el punto m' será el buscado.

Si a', b' y c' estuvieran en línea recta, esta recta sería la proyección sobre *(zt)* del plano ABC, el cual contendría una perpendicular a *(zt)* y paralela a *(xy)*.

Si a', b' y c' coincidiesen, el plano ABC se proyectará en este punto sobre el plano *(zt)*; será perpendicular a este plano y paralelo al *(z, y)*.

Veamos finalmente la representación del espacio.

Cuatro puntos A, B, C, D, determinan un espacio; en cada punto del plano *(xy)* o del *(z, t)* se proyectará, en el caso general, una recta de este espacio; para encontrarla, consideraremos sucesivamente al punto que se nos dé como perteneciente al plano ABC y al ABD, y los dos puntos así obtenidos determinarán la recta que se busca.

Si las proyecciones a', b', c', d', de los cuatro puntos A, B, C, D, están en línea recta, el espacio es perpendicular a *(zt)*.

Si coincidieran los cuatro puntos, no determinarían un espacio, por estar en un mismo plano.

Todas estas representaciones presentan el inconveniente de que las magnitudes absolutas de las figuras aparecen alteradas, salvo casos parti-

cularísimos. Este defecto es inherente a cualquier sistema, pues nace de la índole misma de la representación.

Para terminar, resolveremos el siguiente problema, que viene a subsanar el citado defecto:

Dados los puntos (a, a') *y* (b, b'), *hallar la distancia que los separa.*

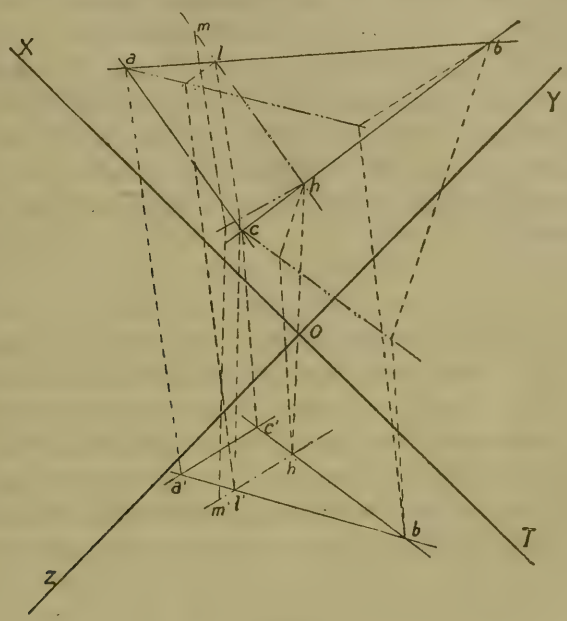


Fig. 2.ª

La distancia entre dos puntos cualesquiera del hiperespacio, sabemos que está representada por la expresión

$$D = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 + (t_1 - t_2)^2};$$

pero se tiene evidentemente

$$\overline{ab} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2},$$

$$\overline{a'b'} = \sqrt{(z_1 - z_2)^2 + (t_1 - t_2)^2};$$

luego

$$D = \sqrt{\overline{ab}^2 + \overline{a'b'}^2}.$$

Si, pues, construímos un triángulo rectángulo con *ab* y *a' b'* como catetos, la hipotenusa de este triángulo será la distancia pedida.

***

El sistema de representación, que ligeramente se reseña en el artículo que acabamos de reproducir, no coincide con el propuesto por el señor D'Ocagne, sin que sea preciso entrar aquí en un examen detenido de sus diferencias esenciales; pero creemos que es, como antes decíamos, el primer ejemplo de representación plana del espacio de cuatro dimensiones; representación que, con mayores desarrollos, aparece ya en la obra de P. H. Schoute: *Mehrdimensionale Geometrie* (Erster Teil. Leipzig, 1902, págs. 84-125), publicada ocho años más tarde.

Con anterioridad a aquella fecha, sólo ha llegado a mi conocimiento un trabajo de Veronese publicado en 1882 en los *Atti del Reale Instituto veneto di scienze, lettere ed arti* (5, VIII, 981-1.025), que lleva por título «Sulla geometria descrittiva a quattro dimensioni»; pero en él sólo se trata de una proyección central del hiperespacio sobre el espacio de tres dimensiones (1).

***

Tanto en el sistema de representación propuesto por D'Ocagne, como en el indicado por mí y desarrollado por Schoute, existen como elementos esenciales en el plano de la representación dos ejes fijos, a los cuales se refieren las coordenadas del par de puntos. Estos elementos fijos, puntos, rectas o curvas de una u otra forma, son inevitables siempre que se trate de representar sobre el plano el espacio de tres dimensiones, puesto que las cuatro coordenadas han de estar ligadas entre sí por una ecuación, tal como

$$f(\alpha_1, \beta_1, \alpha_2, \beta_2,) = 0,$$

que definirá una familia de curvas con dos parámetros, en correspondencia con los puntos del plano (2); pero al tratar de representar el hiperespacio, puede, en rigor, prescindirse de esta sujeción, dado que el par de puntos puede ser completamente arbitrario.

Sin embargo, si un par de puntos arbitrario sobre un plano representa siempre un espacio de cuatro dimensiones, la naturaleza geométrica de este espacio no quedará con eso sólo definida, sino, a lo sumo, para aquellas propiedades cuyo estudio corresponde al *Análisis situ*. Para una de-

---

(1) Al mismo orden de ideas pertenece el trabajo del mismo autor publicado en igual año en los *Mathematischen Annalen* (tomo XIX, págs. 161-234): «Behandlung der projectivischen Verhältnissen der Räume von verschiedenen Dimensionen durch das Prinzip der Proficirens und Schneidens».

(2) Las curvas pueden reducirse a rectas paralelas. Entonces el elemento fijo se reduce a un punto que se aleja al infinito.

terminación completa, sería necesario definir la distancia entre dos puntos, y con ello sería bastante para que todas las demás propiedades pudieran ser conocidas con absoluta precisión.

Ahora bien: si adoptamos como definición de distancia la misma que resulta del sistema de representación expuesto, podremos prescindir de ejes coordenados, y el hiperespacio definido será euclídeo, porque podrá hacerse coincidir con cualquiera de los que resulten de ejes coordenados escogidos arbitrariamente.

A pesar de esta indeterminación de los ejes, no hay que creer que queden igualmente indeterminados todos los elementos del hiperespacio, definido tal como acabamos de hacerlo. Algunos pueden, desde luego, distinguirse, y entre ellos, muy especialmente, el lugar de los puntos cuyas dos proyecciones coinciden, el cual se ve inmediatamente que es un plano que podemos suponer coincidente con el plano de la representación, semejante a él y con una relación de semejanza igual a $\sqrt{2}$.

Este plano, que podemos llamar *fundamental* o *axial,* porque alrededor de él se agrupan simétricamente todos los elementos del hiperespacio representado, podrá servir de elemento de referencia, con relación al cual es evidente que ocupan posiciones iguales los puntos representados por pares de puntos de igual distancia mutua. Todos estos puntos formarán un hipercilindro de eje plano, cuyo radio será la común distancia de dichos puntos al plano fundamental. Esta distancia será, como fácilmente se advierte, la de los puntos del par dividida por $\sqrt{2}$.

La representación de las líneas se reducirá, en general, a una correspondencia entre los puntos de dos líneas situadas en el plano de la representación. Como caso particular, estas dos líneas podrían coincidir o podría también una de ellas reducirse a un punto. Si las dos líneas coinciden, la correspondencia tendrá, en general, puntos dobles, reales o imaginarios, que estarán situados en el plano fundamental, el cual será cortado por la línea representada. Si una de las líneas se reduce a un punto, el plano fundamental no será cortado más que en el caso de que el punto se encuentre sobre la otra línea. Si la correspondencia se establece sobre líneas diferentes, la línea representada no cortará, en general, al plano fundamental, y sólo ocurrirá así cuando los puntos de intersección de las representaciones sean puntos correspondientes consigo mismos.

Una superficie vendrá representada por una correspondencia entre puntos del plano. En este caso, habrá, en general, puntos dobles, que serán los de intersección de la superficie con el plano fundamental. Podrá ocurrir que todos los puntos del plano, considerados como primera o segunda proyección, tengan como correspondientes puntos de una línea fija.

Entonces, a los puntos de esta línea, considerados como proyecciones de nombre contrario, corresponderán en el plano líneas sobre las cuales se encontrarán sus correspondientes; pero, en general, estas líneas no pasarán por aquellos puntos sino en casos singulares, y la intersección con el plano fundamental seguirá compuesta de puntos aislados (1).

También podrá ocurrir que todas estas líneas variables se confundan en una sola, y entonces la superficie vendrá representada por dos líneas primera y segunda, sobre las cuales se podrían escoger arbitrariamente las proyecciones del mismo nombre. Los puntos de intersección de estas líneas serían, evidentemente, entonces los puntos dobles representativos de la intersección de la superficie con el plano fundamental.

Las dos líneas podrían aún confundirse en una sola, de la cual todos los puntos serían puntos dobles, y la intersección entre la superficie y el plano fundamental será ahora esa misma línea.

Los lugares de tres dimensiones vendrán, a su vez, representados por una correspondencia entre los puntos del plano y las curvas de una familia de dos parámetros. Sobre cada curva habrá un punto doble, y la intersección con el plano fundamental será una línea. En el caso particular en que cada punto estuviera sobre su línea correspondiente, todos los puntos serían puntos dobles, y el plano fundamental estaría todo él contenido en el lugar considerado.

***

Si nos limitamos ahora a considerar las líneas rectas, las superficies planas y los espacios euclídeos, veremos en seguida que la recta estará, en general, representada por dos rectas, entre cuyos puntos se establece una cierta correspondencia. La recta, en efecto, vendrá determinada por dos de sus puntos A(a, a') y B(b, b'), y para que un tercer punto C(c, c') pertenezca a ella, será preciso que c esté sobre ab, c', sobre $a'b'$ y que c divida al intervalo ab en la misma relación que c' a $a'b'$. Sólo de este modo quedará satisfecha la condición fundamental para que los tres puntos A, B y C estén en línea recta, a saber:

$$AB + BC + CA = 0.$$

(1) En el caso particular en que la línea fija se reduzca a un punto, la proyección de nombre contrario quedará completamente indeterminada y la superficie se reducirá a un plano, que cortará en ese punto al plano fundamental.

Si para cada punto (a_1a_2) de la recta se determina el punto medio a del segmento a_1a_2, todos estos puntos a se encontrarán sobre una nueva recta ab, que sería la proyección de la recta del hiperespacio sobre el plano fundamental. Conocida esta proyección, fácil sería determinar tan-

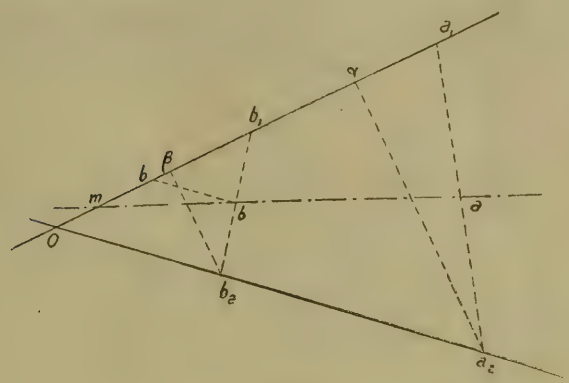


Fig. 3.ª

tos pares de puntos como se quiera pertenecientes a la recta considerada. Si b_1 es uno de los puntos del par, bastará tomar el b' medio del Ob_1 y

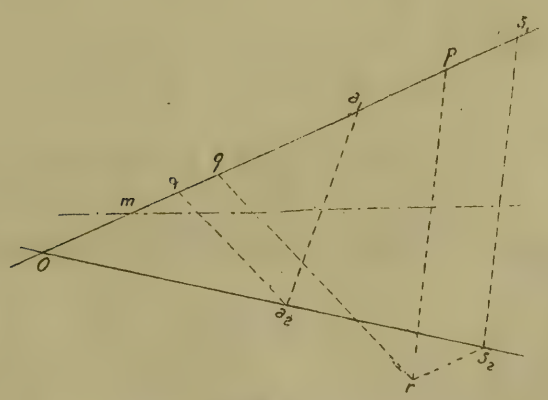


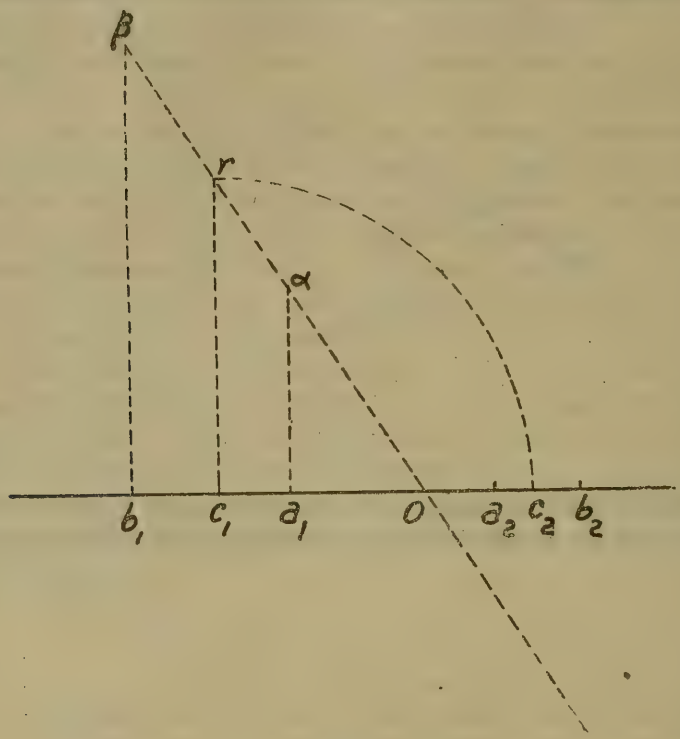
Fig. 4.ª

trazar por él $b'b$ paralela a Oa_2 hasta su encuentro en b con ba; uniendo en seguida b_1 y b, el segundo punto del par será el b_2, intersección de b_1b y de Oa_2.

En el caso en que la recta ab pase por el punto O, este punto será la intersección de la recta con el plano fundamental; todas las líneas de referencia a_1a_2, b_1b_2, ..., serán paralelas, y la construcción se simplifica.

Cuando esto no ocurra, si tomamos $\overline{a_1\alpha} = \overline{b_1\beta} = \ldots = 2\overline{Om}$, serán las rectas αa_2, βb_2, ..., las que sean paralelas.

Esta observación permitirá determinar la línea de referencia que sea



Ftg. 5.ª

paralela a un dirección dada, lo que nos será útil en lo sucesivo.

Bastará tomar

$$\overline{pq} = 2\overline{Om},$$

qr paralela a αa_2, pr paralela a la dirección dada, y trazando en seguida rs_2 paralela a pq, el punto $(s_1 s_2)$ será el que cumpla con la condición impuesta.

Si las dos rectas $a_1 b_1$ y $a_2 b_2$ coinciden, la recta correspondiente del hiperespacio cortará, en general, al plano fundamental en un punto, cuya determinación es sencilla.

Trazando, en efecto, por a_1 y b_1 dos rectas paralelas cualesquiera, y tomando sobre ellas, respectivamente,

$$\overline{a_1\alpha} = \overline{a_1a_2} \quad \text{y} \quad \overline{b_1\beta} = \overline{b_1b_2},$$

la recta $\alpha\beta$ cortará a a_1a_2 en el punto O que se buscaba.

En este caso, dado el semipunto c_1, se encontrará c_2 trazando $c_1\gamma$ paralela a $b_1\beta$ y rebatiéndola en seguida sobre b_1b_2 (1).

Otro caso particular notable de representación de la recta será aquel en que todos los primeros semipuntos se confundan en uno solo. Los se-

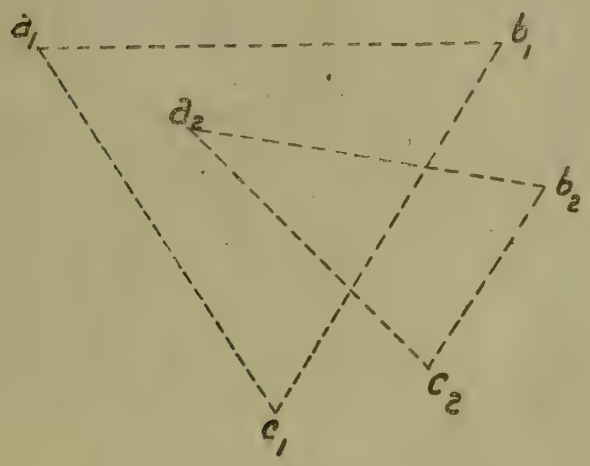


Fig. 6.ª

gundos estarán entonces sobre una recta, donde se los podrá elegir libremente, completándose el par con el semipunto obligado. La recta representada será entonces perpendicular al plano fundamental.

Si pasamos ahora a la representación del plano, nos bastará para determinarle con tres puntos (a_1a_2), (b_1b_2) y (c_1c_2).

El plano así determinado tendrá, en general, un punto común con el plano fundamental. Para encontrarlo, se podrá buscar, respectivamente, sobre b_1c_1 y b_2c_2 el par cuya línea de referencia sea paralela a a_1a_2. Sea $\alpha_1\alpha_2$ este par: las rectas $a_1\alpha_1$ y $a_2\alpha_2$ vendrán precisamente a cortarse en el punto buscado. Al mismo punto se vendría a parar, en general, si entre a_1c_1 y a_2c_2 se buscara la línea de referencia paralela a b_1b_2 o entre a_1b_1

(1) Si $\beta\alpha$ es paralela a $b_1\ b_2$, la recta representada será paralela al plano fundamental, y los semipuntos correspondientes a un par, serán equidistantes.

y a_2b_2 la paralela a c_1c_2; pero podrá haber casos en que así no ocurra y entonces los tres puntos estarán sobre una misma recta, según la cual se cortarán el plano supuesto y el plano fundamental. Ambos estarán entonces contenidos en un mismo espacio.

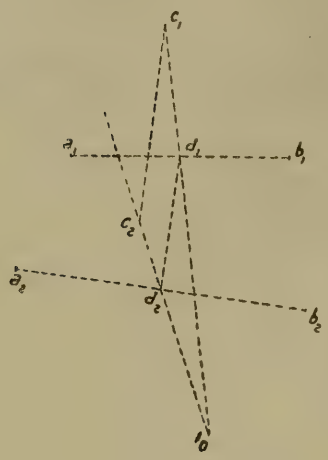


Fig. 7.ª

Si la intersección es un punto, bastarán otros dos puntos para que el plano quede determinado. Si se nos da, en efecto, un semipunto tal como c_1 y lo unimos con O, cortará a a_1b_1 en d_1, al cual corresponderá d_2 sobre a_2b_2, y trazando Od_2 y d_1d_2, la c_1c_2, paralela a d_1d_2, nos dará el semipunto buscado.

Esta misma construcción hace ver que a todo semipunto situado sobre la recta Od_1, corresponde otro semipunto situado sobre la recta Od_2. Tendremos así, entre los rayos del haz que tiene su vértice en O, una correspondencia homográfica en la que habrá, por lo general, dos rayos dobles.

Si en vez de ser un punto la intersección del plano supuesto con el plano fundamental, es una recta mn, bastará otro punto más (a_1a_2) para determinar el plano. Para determinar en este caso el semipunto c_2 que corresponde a c_1, se unirían a_1 y c_1, prolongando la recta a_1c_1 hasta O, y uniendo O con a_2 y trazando c_1c_2 paralela a a_1a_2, quedará resuelto el problema.

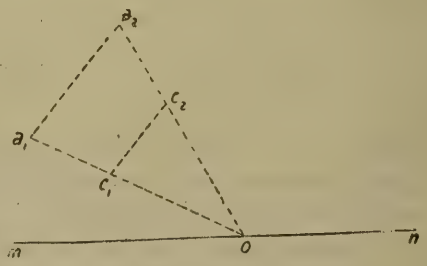


Fig. 8.ª

En posiciones particulares, el plano podrá estar representado por dos rectas R_1 y R_2, sobre las cuales puedan escogerse libremente los semipuntos correspondientes; podrían las dos rectas coincidir y podrían, por último, confundirse todos los semipuntos del mismo nombre en un solo punto, y entonces el de nombre contrario podría escogerse libremente en el plano de la representación, o confundirse cada semipunto con el de nombre contrario, y entonces el plano representado será el plano fundamental. En el primero de estos casos, el plano cortará al plano fundamental en el punto de intersección de las rectas R_1 y R_2; si las dos rectas fueran paralelas, los dos planos tendrán un punto del infinito común. En el

Año I

MADRID CIENTÍFICO

Don Aquilino Fernández Vallín,

segundo caso, los dos planos se cortarán según una recta; córtanse según un punto en el tercero, y, por último, en el cuarto coinciden en toda su extensión.

Por último, si consideramos un espacio, necesitamos cuatro puntos para determinarle: tres de ellos determinarán un plano, cuya intersección con el plano fundamental se obtendrá sin dificultad en la forma ya explicada. Prescindiendo de uno de los puntos y combinando los otros dos con el restante, se tendrá otro plano, cuya intersección con el plano funda-

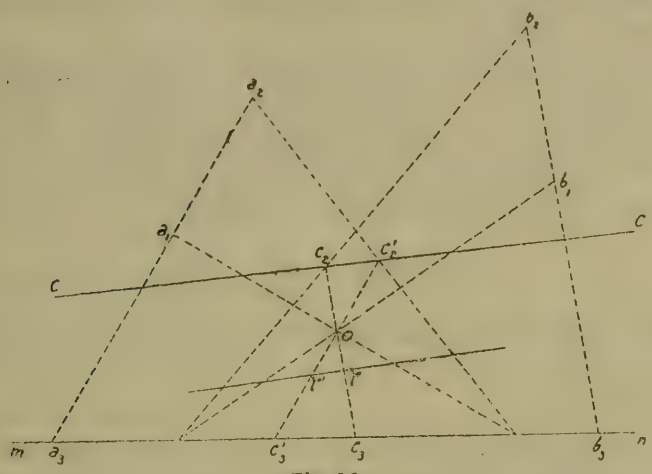


Fig. 9.ª

mental podrá igualmente determinarse. La recta que una los dos puntos así obtenidos, será la intersección del espacio con el plano fundamental, y bastarán ya otros dos puntos para que el espacio quede determinado.

Con estos datos, si se da el semipunto c_1 (1), se podrá determinar, para el plano definido por mn y (a_1a_2), el semipunto c_2, y para el plano definido por mn y (b_1b_2), el semipunto c'_2: la recta cc contendrá todos los segundos semipuntos del espacio que tienen a c_1 como primer semipunto.

Cuando el semipunto c_1 esté sobre la recta mn, la construcción anterior no es ya aplicable, porque los puntos c_2 y c'_2 se confunden con c_1; pero es fácil convencerse de que la recta cc no queda en este caso indeterminada. En efecto: cualquiera que sea el semipunto c_1, la recta cc, que contiene los c_2, tendrá siempre la misma dirección, pues si prolongamos c_2c_1 y c'_2c_1 hasta c_3 y c'_3, respectivamente, y lo mismo a_1a_2 y b_1b_2 hasta a_3 y b_3, se tendrá:

(1) En la figura el punto c, está señalado con una o.

$$\frac{c_1c'_2}{c_1c'_3} = \frac{a_1a_2}{a_1a_3}, \quad \frac{c_1c_2}{c_1c_3} = \frac{b_1b_2}{b_1b_3}.$$

La recta correspondiente a cada semipunto situado sobre *mn* será, pues, la que, siendo paralela a *cc*, pase por dicho semipunto.

Puesto que a cada semipunto corresponde una recta y que todas estas rectas son paralelas, será preciso que, a cada recta *cc*, correspondan infinitos semipuntos. Todos ellos, sin embargo, estarán en una línea recta, que pasará por el punto de intersección de *cc* y *mn*. En efecto: se ve también inmediatamente en la figura que la relación de las distancias de c_1 a *cc* y a *mn* es constante.

En vez de tomar arbitrario un semipunto c_1, hubiéramos podido partir de un semipunto c_2, y las construcciones a que habríamos llegado serían en un todo análogas: las paralelas correspondientes tendrían, sin embargo, en general, otra dirección. Para determinarla, bastaría dividir los intervalos c_1c_3 y $c_1c'_3$ por puntos interiores $\gamma_1\gamma'_1$ tales que

$$\frac{\gamma c_1}{\gamma c_3} = \frac{c_2c_1}{c_1c_3}, \quad \frac{\gamma' c_1}{\gamma' c'_3} = \frac{c_1c'_2}{c_1c'_3}.$$

Como caso particular, puede ocurrir que la recta *mn* se aleje al infini-

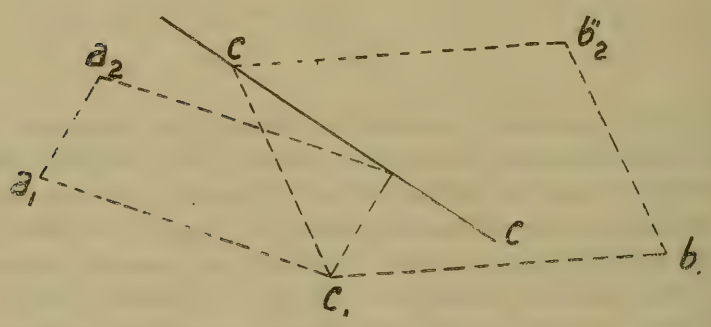


Fig. 10

to. El espacio será entonces paralelo al plano fundamental, y las construcciones anteriores se simplificarán considerablemente, como podrá verse en la figura. La recta *cc* tendrá la dirección de la resultante de los vectores a_1a_2 y b_2b_1. Igual dirección sería la encontrada, si escogiéramos arbitrariamente el semipunto c_2.

Además, cualquiera que sea el punto c_1, su distancia a su recta cc correspondiente es siempre la misma; luego, en definitiva, el espacio en cuestión puede considerarse constituído por pares de rectas paralelas y de equidistancia constante. Cada uno de estos pares representará un plano, y todos estos planos serán paralelos entre sí y tendrán un punto en el infinito con el plano fundamental.

Puede ocurrir, por último, que el plano fundamental esté totalmente incluído en el espacio que se considera. Entonces bastará un solo punto para acabar de determinar el espacio. Sea, por ejemplo, a_1a_2. Si se nos da entonces un semipunto c_1, como se podrá considerar un punto cualquiera de la recta a_1c_1 como punto del plano fundamental, la recta c_1c_2 cumplirá con la condición de ser paralela a a_1a_2. Se ve, pues, que el conjunto de todos los pares cuyas líneas de referencia son paralelas a una dirección dada, representa un espacio euclídeo de tres dimensiones, y este modo de representación viene a ser, en definitiva, una especie de representación de Monge, aunque sin línea de tierra.

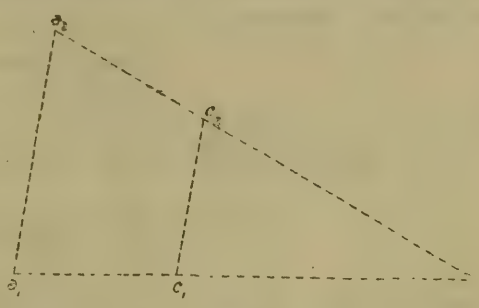


Fig. 11

Los principios que han servido de base para la representación bosquejada del espacio euclídeo de cuatro dimensiones serían igualmente aplicables a un número de dimensiones cualquiera. Cuando este número sea par e igual a $2n$, la representación se compondrá de n puntos completamente arbitrarios: cuando se trate de un espacio de $2n + 1$ dimensiones, cada punto vendrá representado por $n + 1$; pero de ellos, sólo n serán completamente arbitrarios; el restante deberá encontrarse sobre una cierta recta determinada por los otros n.

De manera análoga se podrían representar también los espacios no euclídeos (riemannianos o lobachefskianos) de cualquier número de dimensiones. Sólo habría que cambiar la definición de la distancia. Sobre un mismo espacio euclidiano se puede representar otro no euclídeo, conservando las rectas como rectas, los planos como planos, etc., con tal de escoger para distancia una cierta función de la expresión

$$\frac{2R^2 + (a^2 + b^2 - d^2)}{\sqrt{(R^2 \pm a^2)(R^2 \pm b^2)}},$$

en la que a y b son las distancias a un punto fijo del espacio euclídeo de los puntos del mismo espacio representantes de los puntos dados del espacio no euclídeo, d la distancia euclídea de los dos primeros puntos y R la constante característica del espacio que se considera.

El signo + corresponderá al espacio de Riemann, el signo — al de Lobachefski: en el primer caso, la representación es ilimitada, aunque el espacio es limitado; en el segundo, la representación es limitada e ilimitado el espacio.

Tomando el punto fijo O en el plano fundamental, que será en todos los casos el que contiene los puntos, cuyos representantes se confunden en uno solo, y llamando

$$a_1, a_2, a_3 \ldots, a_n,$$

$$b_1, b_2, b_3 \ldots, b_n,$$

a los representantes de los puntos A y B, se tendría

$$a^2 = \overline{Oa_1}^2 + \overline{Oa_2}^2 + \overline{Oa_3}^2 + \ldots + \overline{Oa_n}^2,$$

$$b^2 = \overline{Ob_1}^2 + \overline{Ob_2}^2 + \overline{Ob_3}^2 + \ldots + Ob_n,$$

$$d^2 = \overline{a_1b_1}^2 + \overline{a_2b_2}^2 + \overline{a_3b_3}^2 + \ldots + a_nb_n,$$

y bastará sustituir estos valores en la expresión anterior, para que la distancia quede completamente determinada.

Otras expresiones de la distancia podrían permitir representaciones no menos interesantes (1); pero entrar en el estudio detallado de unas y otras nos llevaría demasiado lejos, y, desde luego, mucho más allá de los límites que nos habíamos impuesto para esta nota.

---

(1) Pueden consultarse mis conferencias: *El postulado de Euclides y las geometrías no euclídeas*. Revista de Obras públicas, 1920. números 2327, 2328, 2334 y 2336.

El origen del salitre

por

B. de Fiestas

(Presentado en la Sección de Ciencias Físico-Químicas por don José Rodríguez Carracido)

(Sesión del día 14 de febrero de 1923)

Los fenómenos naturales requieren para sus causas explicaciones sencillas.

PRIMERA PARTE

Hay pocos temas más interesantes para un químico como la explicación razonada del origen y formación de los enormes yacimientos de salitre que se encuentran situados a lo largo de la costa del Pacífico, en la parte correspondiente a Chile. Podríamos decir que todos cuantos estudian con algún detenimiento la Química han pensado, siquiera sea a la ligera, en alguna posible explicación de la causa que determinó la formación de los nitratos. Contribuye indudablemente a su interés el papel tan importante que el salitre ejerce en la Industria y, sobre todo, en la Agricultura; el incremento de la producción como consecuencia del consumo, y el conocimiento que tenemos de la existencia de esta sal en cantidades asombrosas; pues es cosa que repugna al espíritu humano admitir que esta sal, sumamente soluble, haya podido conservarse intacta al través de los siglos.

Es interesante, desde el punto de vista científico, conocer la formación natural de los nitratos, por cuanto que aun abundan en la Ciencia los prejuicios ni más ni menos que en el vulgo, y se sigue y conserva la tradición de la tan decantada inactividad del nitrógeno. Hasta la fecha no se ha dado una solución satisfactoria al problema, a pesar de que han sido numerosos los investigadores que se han ocupado del asunto. De éstos han sido pocos los que han basado sus hipótesis sobre el terreno, pues la mayoría han procedido por inducción, atribuyendo su posible formación a

algunas de las causas suceptibles de engendrarlos en determinadas condiciones. Así vemos que no falta quien haya supuesto que las descargas eléctricas han unido el nitrógeno con el oxígeno para formar los nitratos, por analogía con lo que vemos sucede en los experimentos de cátedra industrializados por Eyde-Birkeland; ni quien atribuya su origen a la acción de las bacterias nitrificantes o a las influencias radioactivas.

De los que han hecho sus estudios sobre el terreno, una gran parte también han procedido por analogías, basando sus hipótesis en la existencia de antiguos mares, porque esta explicación es la más admitida para los yacimientos de otras sales que se encuentran en distintas latitudes.

Es de notar que estas hipótesis que suponen que las sales que forman los yacimientos de salitre provienen de mares antiguos o grandes lagos que se secaron, es la más admitida y la que cuenta con mayor número de partidarios. Hay, en efecto, un gran número de investigadores que han seguido como satélites esta idea, girando alrededor de ella. Así vemos que Noellner, primero, y posteriormente, Sieveking y Darwin, suponen que la región salitrera fué fondo del mar, y que al efectuarse el solevantamiento, las algas que quedaron expuestas al aire sufrieron una descomposición amoniacal; creen que, posteriormente, por la acción del amoníaco formado sobre el cloruro de sodio y el carbonato de calcio, se produjo el nitrato de sodio. Igualmente, Ochsenius admite que el lugar ocupado por los actuales yacimientos estaba cubierto por las aguas, y que el levantamiento lento del continente formó lagunas interiores que se comunicaban con el mar en determinadas épocas, recibiendo así grandes cantidades de agua que al evaporarse abandonaba la sal, formando grandes depósitos. Algunas de estas lagunas se rompieron, sus aguas cargadas de sales fueron detenidas por la Cordillera de la Costa, y por su evaporación formaron los salares. Ochsenius hace intervenir en su hipótesis factores muy interesantes, cuales son los fenómenos volcánicos que debieron tener lugar en aquella época. Se vale de ellos para explicar la transformación del cloruro de sodio en carbonato por la acción del anhídrido carbónico, que merced a aquéllos se produciría en grandes cantidades y a elevada temperatura. Cree que el nitrato de sodio se formó posteriormente por la acción del *guano* sobre el carbonato de sodio. Para explicar esta acción supone que los fuertes vientos, que reinan en aquellas regiones, acumularían sobre la capa de carbonato de sodio grandes cantidades de guano, provenientes de los depósitos de la costa. A su vez, el nitrógeno amoniacal y albuminoideo del guano, en presencia de aquella base, se habría transformado en nitrógeno nítrico.

Al mismo grupo que las anteriores pertenece la hipótesis de Muntz, quien opina que los depósitos de salitre deben su origen a la nitrificación de las materias orgánicas en contacto de las aguas del mar; así explica que se formó el nitrato de calcio, junto con los compuestos iódicos, y por doble descomposición, el nitrato de sodio y el cloruro de calcio. Esta hipótesis es un caso de las analogías que citábamos, puesto que no es sino generalización de los estudios hechos sobre la formación del nitrato de calcio en el suelo, y principalmente en las regiones tropicales. Plagemann y Newton, que la defienden, suponen que la formación del nitrato de sodio no se hizo en los terrenos que hoy ocupa, sino en otros terrenos en los que quedó el fosfato de calcio, que se formó junto con el nitrato cálcico, y que no fué arrastrado por ser poco soluble. Al mismo tiempo hacen intervenir al volcanismo como la causa destructora de la vegetación tropical. Semper y Michels no explican en realidad el origen del salitre, sino que tratan de formular una hipótesis sobre la formación de los yacimientos, admitiendo que los actuales depósitos de salitre se deben a infiltraciones subterráneas de disoluciones salinas resultantes de la lixiviación de depósitos de sales que suponen que existen en la alta cordillera. J. T. Sindewald y B. Le Roy Miller desarrollan esta idea, haciendo notar que basta la gran evaporación debida a un suelo árido y a un sol tropical de las corrientes de agua provenientes de los Andes, y que han lavado grandes extensiones de terreno, para efectuar la concentración del nitrato, y que éste, por sus propiedades eflorescentes, se ha acumulado en las capas de *caliche*.

Las anteriores hipótesis corresponden, más o menos, al grupo que podríamos llamar *marinas*, por admitir como base para su desarrollo la existencia de antiguos mares. Siguen algunas que por contraposición podriamos denominar *aéreas*, porque suponen que el nitrógeno necesario para la formación de los nitratos proviene del que existe en la atmósfera. Entre éstas merece citarse la de Pissis, pues fué quien primero tuvo la idea de explicar la formación del nitrato de sodio mediante el nitrógeno del aire.

Supone, en efecto, que por la acción de los carbonatos alcalinos sobre el aire húmedo y en presencia de substancias oxidables, se han formado los ácidos nítrico y nitroso, junto con nitrato y nitrito de amonio, y que por la acción de aquéllos sobre las bases del suelo, así como sobre el cloruro de sodio, se han formado el nitrato de sodio y los demás nitratos que existen junto con éste en el caliche. Es de notar que tanto Muntz como Ochsenius han tratado de apoyarse en esta hipótesis para mejorar las suyas respectivas, y a tal punto, que el último reconoció posteriormente al

nitrógeno del guano tan sólo el papel de catalizador en la formación de los nitratos. Sundt se muestra partidario de la hipótesis de Pissis, por ser la que encuentra que explica mejor la formación de los depósitos de salitre chilenos, si bien hace notar que la presencia de las sales de magnesio, que no atribuye a la descomposición de las rocas, puede ser debida al arrastre o transporte de aquéllas desde el mar por los vientos de la costa.

A estas hipótesis se puede añadir otra, basada en la acción de las bacterias nitrificantes. Éstas viven formando colonias que se fijan a las raíces de ciertas plantas—las leguminosas—: su misión es la de producir nitrógeno asimilable a partir del atmosférico que ellas fijan. Como para la formación de los nitratos, que son cuerpos fuertemente endoenergéticos, necesitan energía, la obtienen de los hidratos de carbono que las plantas producen mediante su acción clorofílica. Es un ejemplo de simbiosis, análogo al de las algas y los hongos para formar los líquenes. Las bacterias viven a expensas de las plantas, y al mismo tiempo ceden a éstas los compuestos nitrogenados que fabrican en forma directamente asimilable. Según esta hipótesis, las bacterias nitrificantes tienen la misión de mantener el equilibrio entre el carbono y el nitrógeno orgánico; cuando aquél es excesivo, lo queman y simultáneamente fijan nitrógeno, y cuando, por el contrario, predominan los fermentos de la materia organizada, la disgregan lentamente, produciendo nitratos que quedan en el terreno. Suponen los partidarios de esta hipótesis que como en Chile la falta de lluvias no permite el desarrollo de la vegetación, que había de absorber el nitrógeno fijado por las bacterias del suelo, se van acumulando los nitratos en las proporciones de una verdadera formación geológica, comparable a los arrecifes madrepóricos.

No vamos a discutir en detalle ninguna de las hipótesis que dejamos expuestas. La mayoría de ellas no explica satisfactoriamente la presencia del salitre a los cuatro mil metros de altura, como existe en los depósitos aislados de Maricunga. Además, todos los investigadores han tendido a dar solución a la existencia del nitrato sódico, sin tener en cuenta que tanta importancia encierra la presencia de éste como la de las demás sales que le acompañan. Sabemos, en efecto, que junto a los nitratos se encuentran en gran cantidad los cloruros y sulfatos, y, además, de una manera constante, los cromatos, iodatos y percloratos.

¿Cuál de todas estas hipótesis puede explicarnos la presencia del anión crómico?, y si existe el anión perclórico, ¿por qué se encuentra solo éste y no alguno de los otros compuestos oxigenados del cloro? ¿Cómo es también que no se encuentran los fosfatos y carbonatos junto con las otras sales en los yacimientos?

Así como es extraño que aun hoy no sepamos la causa originaria de la formación de los depósitos salitrales, no lo es menos que, a pesar del tiempo que llevan explotándose, no estén precisados ni la cantidad total de salitre que existe en las pampas, ni el límite de éstas. La falta de conocimientos reales del modo de formación de los yacimientos impide saber hasta qué punto un terreno puede contener salitre y en qué cantidad; es así que aun dentro de los límites probables que se asignan a los yacimientos, existen extensiones de terrenos completamente inexplorados y de los cuales no se pueden hacer sino juicios problemáticos. Por otra parte, será siempre muy difícil juzgar de la riqueza de una pampa a simple vista, por las variaciones tan grandes que experimenta la ley en salitre, aun en lugares que estén muy próximos: de aquí que se necesite hacer verdaderas cubicaciones de los terrenos, que son sumamente costosas. No existen límites fijos que definan de manera clara dónde existe salitre y dónde deja de existir; por el contrario, ocurre con frecuencia que nuevos descubrimientos vienen a ampliar la zona conocida. Así vemos que descubierto el salitre por los indios—quienes, según la tradición, al encender fuego vieron asustados que el suelo ardía—, comenzó su explotación en Tarapacá, la antigua provincia peruana; posteriormente se descubrieron los yacimientos de Antofagasta y luego los de Taltal.

Actualmente la zona conocida del salitre ocupa una estrecha faja de unos 700 kilómetros de longitud. Se fija el límite Norte en el paralelo 19°, si bien más allá se encuentran depósitos de inferior condición; en el Peru, en regiones de climas análogos a los de la región salitrera chilena, se han hallado también depósitos, aunque de pequeño valor industrial. Se puede dividir la región salitrera chilena en cuatro zonas bien definidas y paralelas a la costa, que son: la Cordillera de la Costa, el Valle Central, los contrafuertes de la Cordillera de los Andes y esta última. La primera está formada por una serie de montañas, generalmente muy escarpadas, en la parte que corresponde al mar; es sumamente árida y tiene una altura media de 1.000 metros. Abarca esta zona de 40 a 80 kilómetros de ancho, y está constituída por rocas mesozoicas y pórfidos feldespáticos y augíticos, distinguiéndose en ella muy pocas rocas graníticas. En muchos lugares se notan señales claras del levantamiento de la costa, y es en la suave pendiente oriental de esta Cordillera donde se encuentran los yacimientos de salitre que hoy se explotan.

La segunda zona está formada por el Valle Central, que en la región de Tarapacá alcanza una anchura media de 20 kilómetros, constituyendo en esta parte la formación salitrera más característica. Su superficie se presenta cubierta de detritus y rodados y con una pendiente muy suave

hacia el Este. Se la llama la Pampa del Tamarugal por los árboles—*Tamarugos*—que en ella han existido y que se encuentran hoy completamente secos o, como pudiéramos decir, fosilizados. En la región de Antofagasca el Valle Central no se presenta paralelo a la costa, sino inclinado hacia el Este; su anchura es menor, y se encuentra cortado por serranías que unen más suavemente la Cordillera de la Costa con la de los Andes.

La tercera zona está formada por los contrafuertes occidentales de la Cordillera de los Andes: en ellos se encuentran pequeños valles o quebradas que tienen agua y vegetación abundante. En la parte más baja de estos contrafuertes se han encontrado también depósitos salitrales, pero aun no han sido suficientemente explorados. En Taltal estos contrafuertes se prolongan, ocupando, por decir así, el Valle Central.

La última zona la forma la Cordillera de los Andes, que es de una altura media de 5.000 metros; tiene una vegetación raquítica y está formada por rocas eruptivas terciarias. La coronan varios volcanes, de los cuales hay algunos en actividad, y existen en ella grandes depósitos de azufre y bórax, que se explotan en la actualidad. La región ocupada por los yacimientos está caracterizada por sus condiciones climatéricas que la definen perfectamente, siendo lo que siempre llamó más la atención la falta absoluta de lluvias normales. Este fenómeno se corresponde con el estado higrométrico que produce el característico ambiente seco de la pampa. Sólo en invierno se forman espesas neblinas llamadas *camanchacas*. Las lluvias en la región salitrera, o los temporales de nieve, van acompañados de fuerte viento Oeste, y entonces verdaderos torrentes de agua o aludes se precipitan desde la Cordillera de los Andes sobre el Valle Central, llegando hasta las partes más bajas de la Cordillera de la Costa, donde se encuentran las «Oficinas» o Ingenios Salitreros. Otra característica es el régimen de vientos: en la costa dominan los vientos suaves Oeste y Suroeste; en la pampa existen los mismos vientos, pero más fuertes. Se puede decir que por la mañana reina completa calma, hasta las dos de la tarde, más o menos, en que el calor llega a veces a ser sofocante; después de esta hora se levanta viento fresco del Oeste, que va aumentando gradualmente de intensidad, levantando grandes columnas de tierra y arena, y llegando a veces a convertirse en un verdadero temporal. A las cinco de la tarde declina, y cesa instantáneamente al ponerse el Sol. Es también muy apreciable la variación de la temperatura, que alcanza durante el día diferencias de 25° a 30° a la sombra, siendo la máxima en la mañana y al mediodía, cuando el Sol calienta la arena de un modo abrasador, y disminuyendo rápidamente en cuanto se pone. Las

temperaturas del desierto salitrero podemos suponerlas comprendidas entre — 5° y 35°.

Aparte de los vientos que han producido erosiones, los temblores han contribuído a variar la superficie del suelo, produciendo rasgaduras en los conglomerados de sales que, vistas desde lejos, presentan el aspecto de una red o malla. La posición de las capas de sales que constituyen los depósitos de salitre, así como su estructura interna y composición, son, junto con la situación geográfica de los mismos, lo que puede guiar al investigador en el esclarecimiento del origen de estos yacimientos. Es por esto por lo que creemos oportuno exponer la descripción que respecto de aquéllas hace Díaz-Ossa en su libro *Tecnología del Salitre,* que tiene de texto en la cátedra que explica en la Universidad de Chile; su relación está ajustada a la realidad y dice así:

ESTRUCTURA DE LOS YACIMIENTOS DE SALITRE

El nitrato de sodio, acompañado de otros cuerpos solubles: sales de sodio, potasio, magnesio, calcio, etc.; y de substancias insolubles: arcilla, trozos de cuarzo, piedras, etc., se distingue con el nombre de *caliche*, el cual, por lo tanto, no es una especie química ni mineralógica definida.

El *caliche* se presenta más o menos puro, es decir, con mayor o menor ley en nitrato; a veces se encuentran trozos de nitrato de sodio puro y cristalizado, y de varios modos esencialmente diferentes.

Hasta hoy día las formas en que se presenta el *caliche*, según su importancia industrial, son las siguientes:

a) En estratos o mantos.
b) En el relleno de cavidades calcáreas.
c) En las eflorescencias de los salares.
d) En las impregnaciones de los pórfidos descompuestos.

Formación en mantos o estratos

Esta formación es la típica de los depósitos chilenos, y la más importante desde el punto de vista de la explotación.

Los depósitos de esta naturaleza se presentan con una superficie a a veces unida, pareja y sin ondulaciones pronunciadas; otras veces con una superficie sumamente irregular formada por pequeñas hondonadas que a veces se unen para formar quebradas profundas.

Los depósitos están formados por diversos estratos que pueden observarse fácilmente haciendo un corte profundo del terreno. Estos estratos son los siguientes:

Estratos de tapa	Estrato útil	Estratos de asiento
La chuca	El caliche	El congelo
La costra		El banco
		La coba

La *chuca* o *chusca* es una masa suelta que se deja reducir fácilmente a polvo, y está formada por la descomposición de las rocas eruptivas; a veces se halla cubierta por una materia pétrea de forma arriñonada, de color blanco amarillento, de grano grueso y quedradizo. Estos riñones, que se encuentran siempre varios unidos entre sí, se denominan *melli zos;* cuando la forma de esta materia cambia y se presenta en tortas ovaladas o placas, se denominan *lozas*.

De la forma y aspecto de la *chuca*, los cateadores deducen la importancia y riqueza del manto de *caliche*. La *chuca* se presenta en:

Tarapacá; suelta, sulfatosa, petragosa, endurecida en la superficie; terreno redondeado sin ondulaciones, o irregulares en quebradas profundas.

Tocopilla; petragosa, con sulfato de sodio; terrenos quebrados.

Taltal; con sulfato de sodio.

La costra es la segunda capa y casi nunca falta; en Tarapacá se presenta como un conglomerado de substancias insolubles unidas por diversas sales. El color varía, siendo café obscuro, gris obscuro o rojizo, y a veces blanco.

Químicamente está formada por cloruros, sulfatos y otras sales solubles (50 por 100), y suele tener una ley suficiente de nitrato de sodio (10 a 15 por 100). Cuando la ley en nitrato es muy pequeña, y tiene además poca cantidad de sales solubles (30 por 100), se denomina *banco* o *costra seca*.

A veces la *costra* es reemplazada por ripio o cascajo formado de pequeños rodados conteniendo poca cantidad de sales; cuando esto ocurre, debajo de esta capa se encuentra entonces otra de forma lenticular, formada principalmente por sulfato de sodio y denominada *panqueque*.

Cuando la *costra* tiene una ley suficiente de nitrato de sodio, alrededor de 15 por 100, se la utiliza para la extracción, ya sea beneficiando las sales, o mezclándola con el estrato útil, el *caliche*.

La *costra* se presenta a veces muy unida, semejante al manto calichoso y de ley alta; se dice entonces que es *costra calichosa* o que está caldeada con el *caliche*.

El caliche.—La tercera y más importante de las capas es la del *caliche*, que es también un conglomerado de sales en que deben dominar las solubles.

La composición del *caliche*, tanto en su parte soluble como insoluble, es infinitamente variable, como puede verse por los ejemplos que siguen:

	Por 100	Por 100	Por 100
NO_3Na.....	34.2	43.3	34.4
NO_3K.....	1.6	»	»
$ClNa$.....	32.0	»	4.0
SO_4Na_2.....	8.4	25.3	1.6
SO_4Mg.....	2.0	»	5.4
SO_4Ca.....	6.3	30.9	1.6
Insolubles...	14.0	0.4	49.69

En la composición de los caliches entran, sin que coexistan, las siguientes sales:

Nitratos.—De sodio, magnesio, potasio y calcio.

El nitrato de sodio puede tener una ley que varía desde 15 hasta 30 por 100; hoy día son excepcionales las leyes superiores a 30 por 100; son ricos los caliches de 20 a 25 por 100; medianos los de 15 a 20 por 100, y pobres los de 10 a 15 por 100.

El nitrato de potasio se encuentra en casi todos los caliches, siendo su ley máxima de 4 por 100; existe sobre todo en los caliches de lagunas.

Los nitratos de calcio y magnesio son más escasos.

Cloruros.—De sodio, potasio, magnesio y calcio.

El cloruro de sodio no falta casi nunca en ningún *caliche*, y se encuentra en gran abundancia en la parte más baja de los depósitos, donde se encuentra la formación llamada *salar*, en la que predomina sobre todo el nitrato.

Los *caliches* salados se disuelven fácilmente, y su elaboración es fácil.

Sulfatos.—De sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio y hierro.

El sulfato de sodio existe en casi todos los *caliches;* los de Tarapacá son los que tienen menos; los de más, al Sur abundan en esta sal. Se puede decir que de Norte a Sur los *caliches* pierden cloruro de sodio y lo transforman en sulfato; los de Tarapacá son salados y poco sulfatosos, y los de Taltal los más sulfatosos y los menos salados.

Existe además una especie mineralógica, lo *Darapskita*, que es un sulfo-nitrato de sodio y que se presenta en la parte más baja de los depósitos, en el límite de éstos con el *salar*.

Fuera de estas sales citaremos otras que tienen particular importancia, y que son:

El *perclorato de potasio,* que abunda en los caliches de la región del Toco; el *iodato de calcio* (Lautarita), y el *iodo-cromato de sodio* (Dietzeita).

La parte insoluble está formada por arcilla *(caliches borrosos)*; caolín *(caliche ahuesado)*, que es muy poco soluble, y ripios o pequeños guijarros *(caliche ripioso)*.

Físicamente el *caliche* presenta variaciones tan grandes como las observadas en su composición química; es una substancia de sabor salado fresco, ligeramente higroscópica, que absorbe la humedad del aire y puede disolverse en ella.

Según el color, se distinguen muchos grupos: así tenemos el *caliche macizo*, que se presenta de color blanco, compacto y de aspecto sacaroideo; el *caliche azufrado*, de color amarillo claro al amarillo anaranjado y rojizo (cromatos y iodo-cromatos); el *caliche rosado* (sales de hierro); el *caliche violado* y el *caliche negro* (sales de manganeso y de hierro), y el *caliche achancacado*, tal vez el más común, de color de tierra debido a la arcilla que contiene.

Los *caliches* pueden ser blandos (arenosos, borrosos y terrosos), y duros (ahuesados, alozados, amasados en piedra y apiedrados); pueden ser solubles (los porosos, arenosos, amasados en piedra y apiedrados), y poco solubles (los ahuesados, alozados y sulfatosos).

Los *caliches* abundantes en nitrato de calcio y magnesio son sumamente higroscópicos y se denominan *llorones;* son blandos y solubles, pero de dificultosa elaboración.

La densidad real de los *caliches* es muy variable y conviene determi-

narla en cada caso; los trozos más puros dan 1.9; la *Darapskita* tiene de densidad 2. Las determinaciones de gran número de muestras dan de 2.1 a 2.3; un buen promedio es 2.2.

La densidad aparente varía entre 1.9 y 2.1.

El manto de *caliche* se presenta en la formación salitrera en una forma original: comienza siempre a cierta altura—50 a 100 metros—del nivel del llano o pampa, en forma de una capa que va aumentando de ley y disminuyendo en espesor a medida que el manto asciende; al mismo tiempo, y correlativamente, los estratos de tapa van aumentando en espesor. Cuando la altura de éstos pasa de cierto espesor—seis metros más o menos—, el manto se corta y se presenta en bolsones o papas, desapareciendo más tarde en contacto con las rocas de la cordillera.

En la parte más baja, cerca de las pampas, existe la formación llamada *Salar*, que, como veremos más adelante, es de un aspecto característico, aunque no contiene ya los estratos en la forma descrita.

En algunas regiones se distingue, entre la *costra* y el *caliche*, una capa intermedia llamada *tapa,* que en la mayoría de los casos puede identificarse con la *costra*.

El congelo.—Es el estrato inmediatamente inferior al *caliche;* está formado principalmente por sales solubles, entre las que predominan los cloruros y sulfatos: es un estrato delgado.

En algunas partes se ha encontrado debajo del *congelo* una nueva capa salitrosa muy parecida al *caliche*, que denominan *banco*, y que puede explotarse.

La coba.—Es la última capa, y no falta nunca en esta formación: está constituída por tierra suelta, algo húmeda, mezclada con pequeñas piedras. Su espesor puede ser considerable—100 metros o más—. Se la llama *coba muerta* cuando la tierra es sumamente suelta.

Más abajo de ella existen las rocas volcánicas que forman la cordillera de los Andes.

Relleno de cavidades en el calcáreo

En muchas partes, principalmente en el Norte de Tarapacá (Cruz de Zapiga, Negreiros, etc.), se observa que el manto de *caliche* se encuentra entre dos estratos calcáreos bien definidos, que se presentan a veces horizontales o inclinados al naciente.

El *caliche* se presenta bien cristalino, dividido por estrías de carbonato de calcio y abundante en nitrato cálcico.

Estos yacimientos son de más difícil explotación que los anteriores, puesto que exigen trabajos a profundidad que obligan a laboreos, túneles y galerías; en cambio, el *caliche* es de ley alta en nitratos y muy soluble.

Formación en salares

En la formación de estratos que hemos descrito, hemos hecho mención del *Salar* definiéndolo como depósito de sal que existe en la parte más baja de la formación salitrera.

Estos *salares* son de origen secundario, y en la parte más baja, debajo de la capa de sal, se encuentran vestigios de salitre.

La superficie del *salar* está constituída por una capa de sal y arcilla muy irregular, dura y hueca; de trecho en trecho se levantan costrones de formas caprichosas que dan al terreno el aspecto de haber sido cruzado por un arado gigantesco. El espesor de la capa es variable, y descansa sobre otra formada por arena, arcilla y cascajo

El *caliche* se presenta en los *salares* en pequeñas capas o eflorescencias, muy puro, poroso y soluble.

Los depósitos de salitre de los *salares* provienen de otros depósitos más primitivos y situados a mayor altura.

Por la acción de las *camanchacas* y de las aguas que se infiltran en el terreno se disuelve el salitre; sus disoluciones se escurren hacia la parte baja del depósito, se extienden en el *salar* y se evaporan. En ciertas épocas del año el agua adquiere un nivel importante, habiendo *salares* en los que aparece superficialmente.

Entre los *salares* merecen citarse el *Salar del Carmen*, cerca de Antofagasta, y el *Salar de Aguas Blancas*, en los cuales la capa de *caliche* alcanza cierto espesor y puede ser aprovechada industrialmente.

La formación del salitre en los *salares* ha dado origen a un error, muy esparcido entre los prácticos salitreros, cual es el creer que el salitre renace cada cierto tiempo: en el *Salar del Carmen* la capa adquiere un espesor suficiente cada cuatro años.

Formación en la superficie de los pórfidos descompuestos

Hemos visto que la cordillera de la costa está formada principalmente por rocas porfíricas, de modo que los depósitos de *caliche* encontrados directamente sobre estas rocas son muy interesantes, geológicamente considerados.

La superficie de las rocas porfíricas, descompuestas por la acción del tiempo, presenta primero una capa delgada de arena, que se encuentra mezclada con trozos de caolín, formando una especie de *chuca*, y más abajo de ésta, otra formada por el *caliche*.

Según el grado de descomposición de la roca, la impregnación es más o menos profunda.

La *chuca* tiene color café rojizo, y la ley de la capa de *caliche* llega a 65 por 100.

El espesor de esta clase de depósitos es pequeño, y por eso no son susceptibles de una explotación industrial.

Depósitos de esta clase se encuentran en la Pampa, 18 de septiembre, y en el Cerro del Toro, en Taltal.

***

Por lo que acabamos de transcribir, se ve la gran variedad de *caliches* existentes, o, lo que está mejor dicho, las diferencias tan grandes que hay en la composición del mismo. Vemos también que no es sólo el nitrato sódico el que existe, sino que va acompañado de los nitratos de las otras bases que forman el suelo, y en proporciones que varían según la relación en que se encuentran en las rocas que componen el mismo. Esto

ocurre, no sólo con el anión nítrico, sino con los demás aniones que le acompañan, pues así vemos que junto con el cloruro sódico están los cloruros de calcio, potasio y magnesio; del mismo modo que el anión sulfúrico se encuentra unido a los metales, sodio, potasio, magnesio, calcio, aluminio y hierro.

Si nos fijamos en la composición de los estratos que se distinguen en la formación salitrera, observaremos que la capa más superficial, o sea la *chuca*, está formada por arena, caolín, sultato de calcio y sulfato de sodio anhidro; es decir, los últimos términos de la disgregación de las rocas eruptivas que componen los terrenos en donde se encuentra el salitre. Profundizando más, al llegar a la capa llamada *costra*, encontramos ya algunas sales; posteriormente éstas siguen aumentando en cantidad, hasta llegar a la llamada *caliche;* continúan decreciendo al llegar a los estratos formados por el *congelo* y la *coba,* al mismo tiempo que encontramos la tierra húmeda y más abajo las rocas volcánicas.

Parece, pues, como si estas rocas eruptivas hubiesen sido regadas por una lluvia de ácidos que, atacando enérgicamente las capas superficiales, las hubiesen disgregado para dejar tan sólo los materiales insolubles que forman lo que pudiéramos llamar el esqueleto de las mismas; al mismo tiempo que se apoderaron de los cationes para formar las sales, de las cuales las solubles penetraron en el terreno y las insolubles quedaron en la superficie.

Si admitiésemos que la formación de los yacimientos tuvo este origen, tendrían explicación perfecta, tanto la variada composición del *caliche*, como la estructura del mismo, puesto que los ácidos, al actuar sobre las rocas, lo harían sobre todas las bases susceptibles de unirse con ellos para formar las sales respectivas: de aquí resultaría que la relación que existe entre los cationes de las sales sería la misma que la que guardaban cuando formaban parte de las rocas primitivas. Respecto de los aniones, cada uno guardaría para con las distintas bases, la relación debida a su afinidad respectiva; y entre sí, la que tuvieran primitivamente. Claro está que el ataque de los ácidos sería tanto mayor cuanto más superficial fuese la capa o estrato sobre que actuasen, así como disminuiría progresivamente a medida que aquéllos fuesen penetrando en los estratos inferiores. De este modo tendríamos explicado que la primera capa, que se distingue en la formación salitrera con el nombre de *chuca*, sea muy suelta y porosa, y esté formada principalmente por la arena o sílice y el caolín, que son los términos finales de la descomposición o disgregación de los feldespatos, los que a su vez, y como hemos visto, constituyen en su mayor parte la región de que tratamos. También no es menos cierto que debe haber

una relación estrecha entre el espesor de este estrato y la riqueza del *caliche*, puesto que ello significaría que hubo un ataque más enérgico en razón de una mayor cantidad de ácidos; aunque en ciertos casos no pueda atribuirse la causa a esto último, sino a una menor concentración de cationes en las rocas que forman el suelo. Por lo mismo hay que suponer que en los sitios en que el ataque fué más profundo, y hay, por lo tanto, una mayor riqueza en sales, estará el terreno más suelto y, por consiguiente, más apto para sufrir por los continuos temblores que azotan estas regiones; así es que no es de extrañar que se produzcan en ellos las grietas tan características que se distinguen con el nombre de *tablas*.

No hay que pensar que las sales penetraron rápidamente en las capas inferiores del terreno y que primitivamente ocupaban el lugar en que hoy se encuentran, sino que, por el contrario, hay que suponer que se quedarían en las capas más superficiales. A raíz de su formación, toda la región ocupada por ellas se debió convertir en un poderoso desecador, pues basta considerar que todas son sumamente delicuescentes. Actuarían, pues, al aire libre, al igual que en la campana desecadora; pero con la diferencia de que, disponiendo de cantidades muy grandes de vapor de agua, irían absorbiéndolo y disolviéndose en él. De esta manera irían penetrando sus disoluciones concentradas a través de la capa que conocemos con el nombre de *costra* y dejando superficialmente la *chuca*, formada, como hemos dicho, por la sílice y el caolín. También debió quedar en esta capa una gran cantidad de sulfato cálcico formado y que no siguió en su curso a las demás sales, por su escasa solubilidad. A través de las capas superficiales, que son sumamente porosas, siguen hoy día las sales absorbiendo cantidades tan grandes de vapor de agua, que no sólo contribuye a mantener húmedas las capas de asiento del *caliche*, sino que produce verdaderas corrientes de agua saturadas de las mismas. Estas aguas subterráneas son utilizadas por las «Oficinas», y contienen tal cantidad de sales, que con frecuencia obstruyen las cañerías por donde circulan; en las incrustaciones abundan las sales cálcicas, especialmente el nitrato y sulfato, junto con el cloruro sódico. De otra parte, la existencia de tales sales en cantidades tan asombrosas, es la causa del ambiente seco que caracteriza al desierto salitrero. En efecto: sabemos que dichas sales son fuertemente delicuescentes, o sea que obran en el sentido de disminuir la tensión del vapor de agua. Si estuvieran en un recinto limitado, como ocurre en un desecador, se apoderarían de parte del vapor de agua existente, y se establecería el equilibrio cuando la tensión de dicho vapor llegase a ser igual al de las sales o sus disoluciones concentradas. Pero cuando, como

ocurre en la pampa, se encuentran en recinto abierto, este equilibrio no llega a alcanzarse nunca, porque la cantidad de vapor que existe en la atmósfera es ilimitada.

Podríamos establecer la ecuación del equilibrio en esta forma:

sal + agua = disolución;

este equilibrio se desplaza hacia la derecha por los aumentos de cualquiera de los cuerpos que forman el primer miembro de la ecuación; es así que, como el agua tiene una masa enorme que aumenta constantemente, se desplaza siempre en el sentido de producir la disolución de la sal. A medida que el vapor de agua es eliminado, nuevas cantidades vienen a reemplazarlo, que son de nuevo absorbidas, de modo que, como nunca se alcanza el equilibrio, la tensión del vapor de agua es muy pequeña en las proximidades de la superficie, produciéndose como resultado la sequedad del ambiente.

Vemos, pues, que la causa de esto no es otra que la gran velocidad que pudiéramos llamar de absorción de las sales, que hace que no se restablezca de una manera rápida la igualdad de las tensiones del vapor de agua existente en la atmósfera. Intimamente relacionado con lo que acabamos de exponer, está otra cuestión no menos interesante, cual es la falta de lluvias que se observa en estas regiones. Podríamos, al efecto, presentar el siguiente dilema: ¿El salitre se conserva en sus yacimientos por la falta de lluvias?, o ¿la falta de lluvias es debida a la presencia del salitre? En contestación a esta pregunta, podemos decir que ambas cosas son correlativas, pues si realmente la falta de lluvias hace que hoy existan los yacimientos, estos últimos, a su vez, determinando la sequedad del ambiente, impiden la producción de aquéllas. Podemos dar una ligera explicación apoyándonos en la regla de las fases y en el principio del equilibrio móvil:

Consideremos, en el caso que vamos a tratar, que el volumen de la atmósfera no varía, esto es, que siendo tan grande como queramos, lo suponemos constante. Aplicando la regla de las fases al sistema formado por el agua líquida y su vapor, vemos que, como son dos las fases y uno los componentes, no disponemos más que de una libertad; es decir, que, según esto, podemos variar arbitrariamente, o el volumen, o la presión, o la temperatura, o la concentración de las fases; pero sólo una de estas varianzas, porque las otras quedan perfectamente determinadas. Si suponiendo, como decimos, el agua líquida y su vapor, elevamos la temperatura permaneciendo el volumen constante, se altera el equilibrio y cierta cantidad de agua se evapora, al mismo tiempo que a consecuencia de esto

la presión aumenta; e inversamente. si disminuímos la temperatura, disminuye la presión como resultado de que parte del vapor de agua se condensa.

Si en vez de variar la temperatura, lo que variamos es la concentración de las fases, el equilibrio se desplaza igualmente. Cuando al recinto de volumen constante le suministramos vapor, se rompe el equilibrio de las fases, aumenta la presión y la temperatura se eleva. Pero si en vez de suministrarle vapor, se lo quitamos, variando así la concentración de la fase gaseosa, el equilibrio queda roto y tanto la presión como la temperatura descienden. Las sales que forman el desierto salitrero actúan en el sentido de disminuir la concentración de la fase gaseosa, puesto que sabemos la tendencia tan grande que tienen a absorber el vapor de agua. Roto así el equilibrio de las fases, nuevas cantidades de vapor de agua vienen a restablecerlo; pero como de nuevo y de una manera continua se eliminan, nunca se alcanza el estado de saturación o tensión de vapor necesaria para que el agua se condense, sea en forma de lluvia, de rocío o de nieve; es decir, que los yacimientos, con sus sales delicuescentes, absorben en forma de vapor el agua, que de otra manera les caería en forma de lluvia. La región del salitre tiene función contraria a la que realizan los bosques, pues éstos, desprendiendo grandes cantidades de vapor de agua por vaporización, desplazan el equilibrio de tal manera, que, según la ley de la reacción, provocan una modificación que contrarresta sus efectos, y si éstos son los de aumentar la fase gaseosa, se producirá contrariamente la condensación de dicho vapor y, como consecuencia, la lluvia. A la misma causa que venimos exponiendo, o sea a la pequeña tensión del vapor de agua que existe en el aire, obedece otro fenómeno que ha sido notado como característico de estas regiones. Nos referimos a las *camanchacas*, que se presentan especialmente en la época fría del año. Se observa, al efecto, que la humedad de los vientos del mar se transforma en espesas neblinas que cubren el desierto como un tupido velo. La causa de que esto ocurra es la misma que la que existe para que las disoluciones concentradas del ácido clorhídrico produzcan *humos* o espesas nieblas en contacto del aire, y que, según sabemos, obedece a que se forma una disolución cuya tensión de vapor es mayor de la que le corresponde en las circunstancias en que se produce; de aquí que se precipite en forma de niebla. De igual manera, las corrientes de aire del mar vienen cargadas de vapor de agua a un recinto en donde la tensión de este último es mucho más pequeña; de modo que se produce, como consecuencia, que gran parte de la humedad de aquéllas se condensa en forma de niebla, para así restablecer el equilibrio de las tensiones.

Correlativo con el fenómeno de la *camanchaca* son las fuertes tensiones eléctricas que originan a menudo perturbaciones en las líneas telefónicas. Este fenómeno, ya de por sí interesante, es producido igualmente por las diferencias de tensión entre el vapor de agua de la nube que forma la *camanchaca* y el que existe en la pampa, pues, en suma, lo que se forma es un *elemento de concentración* con su fuerza electromotriz correspondiente, y que durará en tanto no sean iguales las presiones osmóticas de las dos disoluciones que lo forman. En los *elementos de concentración* se establece una corriente que va de la disolución más concentrada a la más diluída; así es que, sumergiendo conductores del mismo metal en cada una de ellas, podemos aprovecharla, o bien para accionar timbres, etc., o producir su descarga por medio de chispas si acercamos sus extremos. No es extraño entonces, según esto, las perturbaciones observadas en las líneas telefónicas de la pampa. De igual modo se observa, durante estos fenómenos, que de los *ponchos* o capotes de lana se obtienen chispas al aproximarles algún objeto metálico. Esto es debido a que, según sabemos, la disolución más concentrada—o sea la neblina producida por la *camanchaca*, en el caso que consideramos—está cargada con electricidad positiva, de tal modo que se la puede descargar mediante cuerpos buenos conductores; y si el potencial es muy elevado, lo cual depende de la diferencia de concentración de las disoluciones que forman el elemento, se puede producir la descarga con acompañamiento de fuertes chispas. Claro está que los cuerpos malos conductores, como son los *ponchos*, y que se han cargado de electricidad positiva por su contacto con la *camanchaca*, podemos descargarlos violentamente valiéndonos de un cuerpo conductor de primera especie.

Hemos dicho anteriormente que el ambiente seco de la pampa, producido por la presencia de las sales que forman el *caliche*, impide la precipitación de las lluvias, y esto nos sugiere la consideración de que, a medida que los yacimientos vayan explotándose, el ambiente dejará de ser tan seco y se producirán con frecuencia lluvias que arrastrarán grandes cantidades de nitratos. Hoy día también se pierden cantidades crecidas, pero no tanto como pudiera creerse del hecho de que existan corrientes subterráneas procedentes del vapor de agua condensado por las sales. La explicación es sencilla: las sales son tanto más solubles cuanto mayor es la diferencia de energía que hay entre ellas y sus iones. El nitrato sódico es, de todas las que forman el *caliche*, la que mayor salto de energía presenta, en el sentido de que sus iones tienen más que la sal no disociada; por esto al disolverse necesita adquirir energía de alguna parte, y si no se le suministra, la toma en forma de calor del agua que la disuelve,

enfriándola al mismo tiempo. Si le comunicamos la energía que requiere, calentando la disolución, se produce el efecto que tiende a contrarrestar esta acción, es decir, que aumenta la solubilidad; pero si no le añadimos calor, el enfriamiento producido se opone a que nuevas cantidades se disuelvan. Esto es lo que ocurre actualmente sobre el terreno en que se encuentra el *caliche;* la humedad o vapor de agua condensado se emplea en disolver a todas las sales; pero como al mismo tiempo se produce su enfriamiento, se establece un equilibrio que hace que las que se disuelven con enfriamiento, como los nitratos, lo hagan sólo parcialmente. O sea, en una palabra, que como elevando la temperatura se disuelve más y más nitrato, enfriándola ocurre lo contrario; esto es, que se disuelve menos y menos. El cloruro de sodio, como tiene poca diferencia de energía entre sus iones y la sal no disociada, se disuelve sensiblemente igual en frío que en caliente; así es que las aguas subterráheas van cargadas preferentemente de esta sal, según confirma la experiencia.

En diferentes épocas se han producido grandes lluvias, las cuales, como hemos visto, van siempre acompañadas de fuerte viento Oeste. Parece, pues, como si este hecho se opusiera a lo que hemos establecido respecto a la imposibilidad de que llueva en estos países por la falta de humedad suficiente; pero si reflexionamos, encontraremos que, lejos de ser una objeción seria, es una prueba más en apoyo de lo que venimos exponiendo. En efecto: así es como únicamente puede llover con fuertes vientos que, arrastrando una gran masa de vapor de agua, sature momentáneamente la atmósfera, porque su velocidad es muy superior a la de absorción de las sales: se produce, por tanto, una sobresaturación de vapor de agua, y sobreviene la condensación del mismo en forma de lluvia. Estos aluviones han desalojado a las sales de los puntos altos del terreno; junto con ellas arrastraron gran cantidad de arcilla y arena fina y gruesa que, al quedar retenidas en las hoyadas o puntos más bajos, sufrieron la evaporación rápida, a causa de la tensión de vapor pequeña del ambiente, y se depositaron primero los guijarros y areniscas y encima los cloruros, sulfatos, etc., mezclados con la arcilla coloidal que tenían en suspensión. Así tenemos explicado el origen de los salares. Si el nitrato no fué disuelto en gran cantidad, fué porque estas lluvias o aguas de arrastre eran frías, y sólo se llevaron una pequeña parte. Claro está que si las demás sales que le acompañaban, especialmente los cloruros, se disolvieron en mayor proporción, quedó el salitre en las hoyadas con una riqueza mayor.

Hay otro hecho curioso en el desierto salitrero, que ya hemos citado, y que es el régimen de vientos, los cuales vimos que suelen ser periódicos, soplando siempre en la misma dirección y con gran intensidad en las

primeras horas de la tarde; son vientos del Oeste y Suroeste, esto es, procedentes de la zona del Pacífico.

La explicación de este hecho podemos idearla así:

Al salir el Sol empieza a calentar a un mismo tiempo al mar y a la tierra. El desierto salitrero está contiguo al mar y tiene su superficie formada por la arena o sílfice, cuyo calor específico es, aproximadamente, cinco veces menor que el del agua. Resulta, pues, que para calentar una misma masa de sílice y de agua, las cantidades de calor necesarias están en la relación de uno a cinco. Si, como sucede realmente, se les comunica a ambas igual cantidad de calor, las velocidades de calentamiento estarán también en la misma relación que sus calores específicos respectivos: esto quiere decir que la tierra se calentará cinco veces más aprisa que el mar, y, por consiguiente, que, elevándose más rápidamente las capas de aire de la superficie de la tierra, se producirá una corriente en el sentido de ocupar el más frío la parte más baja del terreno; de aquí resulta, finalmente, la producción de la corriente de aire del mar a la tierra, la cual será tanto más rápida cuanto más aprisa tenga lugar la elevación de las capas inferiores, esto es, cuanto más caldeada esté la superficie. Cuando la tarde declina, el suelo arenoso se enfría mucho más pronto que el mar, que, como almacenó una gran cantidad de calor, lo hace poco a poco; entonces llega un momento en que se establece finalmente el equilibrio, a la caída de la tarde, y el viento cesa.

La gran diferencia de temperatura que se observa en esta región durante el día, es debida a la altitud y a la pequeña densidad del vapor de agua existente, pues sabido es de todos el papel regulador que éste ejerce en las variaciones de la temperatura, a causa de su gran capacidad calorífica.

Parece paradójico que siendo el salitre el gran fertilizante de la Agricultura, no se desarrollen las plantas en estas tierras que lo tienen en abundancia. La explicación nos lleva a considerar que todos los extremos son viciosos, puesto que, si realmente no pueden desarrollarse las plantas, es precisamente por exceso de salitre. En la superficie, o sea en la chuca, existen pocas substancias solubles y poca humedad, porque las sales que se encuentran en las capas inferiores actúan como cuerpos secantes e impiden el desarrollo de la vegetación. Por otra parte, aunque las capas internas estén húmedas, no pueden existir allí las raíces de las plantas, porque las disoluciones de las sales, siendo de una concentración muy grande, romperían el equilibrio de la presión osmótica de los jugos vegetales, y a través de sus células semipermeables, en vez de absorber el agua, la cederían, para disminuir así la concentración mayor del líquido

exterior y restablecer el equilibrio de las presiones osmóticas dentro y fuera del vegetal.

SEGUNDA PARTE

Expusimos en la primera parte que si admitíamos que el salitre había tenido su origen en la acción de una nube o lluvia de ácidos sobre las rocas eruptivas que forman la base de los terrenos en donde se encuentran los yacimientos, podrían explicarse de este modo, tanto la variada composición que caracteriza al mineral llamado *caliche,* como las diferencias tan grandes apreciadas en la estructura de los mantos o estratos. Hemos tratado de probar esto en la exposición que hicimos; pero como no se ha indicado la procedencia de esa nube de ácidos, cabe la duda de si realmente los yacimientos se habrán podido engendrar así, puesto que a la razón no se le alcanza cómo ello ha sido posible. En esta segunda parte vamos a tratar de explicar cómo pudo tener lugar el fenómeno que estudiamos, para lo cual intentaremos exponer nuestras ideas referentes al origen de cada uno de los aniones que se encuentran en el *caliche*; ello está íntimamente relacionado con la evolución de la Tierra a través de las edades, por lo que creemos oportuno apuntar un bosquejo químico de la marcha seguida por los elementos o cuerpos simples que se encuentran formando el interior y la corteza externa de la Tierra.

Este bosquejo, tal como lo concebimos, es así:

La Tierra primitivamente era una gran nebulosa formada por los mismos elementos que hoy la constituyen, pero en estado gaseoso; su temperatura, sumamente elevada, iba descendiendo poco a poco por su irradiación a los espacios interplanetarios. Dicha elevada temperatura era mantenida por las combinaciones de sus elementos, los cuales hay que suponer que estarían al estado libre y en el mayor grado posible de disociación, por contener así la mayor cantidad de energía. Se producirían de preferencia aquellas reacciones en las cuales los productos resultantes tuviesen una diferencia muy grande de energía con el sistema formado por los cuerpos que se combinaban, es decir, que tenderían a formarse los cuerpos más inactivos de todos los posibles en aquellas condiciones. Observando cuáles son los cuerpos que contienen menos energía de los que se encuentran en la Tierra, podemos tener idea de cuáles serían los primeros en formarse, pues así como estos cuerpos compuestos necesitan absorber una muy grande cantidad de energía, para separarlos en sus componentes elementales, hemos de admitir, lógicamente, que como resultado de su combinación quedara libre también una muy grande cantidad de

aquélla. Los cuerpos que encontramos que reúnen esta condición son de preferencia los compuestos oxigenados del silicio y el aluminio; de aquí que supongamos que estas combinaciones serían de las primeras en formarse.

Esta hipótesis que trazamos está basada en el principio del equilibrio móvil o ley de la acción y de la reacción. En efecto: estando la Tierra a una temperatura elevadísima, las pérdidas de calor por irradiación a los espacios interplanetarios, cuya temperatura muy baja supondremos constante, serían muy grandes, y para restablecer el equilibrio tenderían a producirse aquellas reacciones que produjesen o dejasen libre una gran cantidad de calor. La temperatura tan elevada no permitiría la existencia de los estados líquido y sólido; así es que las combinaciones formadas quedarían al estado gaseoso. Por otra parte, las reacciones no serían instantáneas, pues si bien estamos acostumbrados a ver que la combustión, por ejemplo, del aluminio es rapidísima, no ocurriría así en aquellas condiciones, porque los productos de la reacción influirían, por su masa relativamente grande, en el equilibrio de la misma. En el ejemplo que consideramos, la ecuación de la combinación del aluminio con el oxígeno, podemos representarla así:

$$2Al + 3O = Al_2O_3,$$

y la que nos da la velocidad de la reacción, por esta otra:

$$V = Kab - K'c,$$

siendo V la velocidad, K y K′ constantes, y llamando a, b y c a las concentraciones o masas activas del aluminio, el oxígeno y el óxido, respectivamente. A la temperatura ordinaria, cuando quemamos el aluminio en el aire, la velocidad de esta reacción es rapidísima, porque b, o sea la masa activa del oxígeno, es muy grande, mientras que el factor c del sustraendo es sumamente pequeño, debido a que al formarse el óxido se solidifica rápidamente, influyendo bien poco por su masa en el equilibrio de la reacción. Pero si la combinación se realiza a una temperatura tan elevada para que el óxido resultante permanezca en estado gaseoso, a medida que la reacción prosiga, la velocidad resultará más pequeña, puesto que el factor c que está en el sustraendo va aumentando progresivamente; como a y b al mismo tiempo van siendo cada vez más pequeños, se establecerá finalmente un equilibrio. Este equilibrio se desplazará lentamente hacia la formación de nuevas cantidades de óxido a medida que la temperatura descienda, puesto que entonces el factor c se afecta sensi-

blemente, disminuyendo poco a poco, mientras que el *b* sigue siendo sumamente grande.

Hemos dicho que los compuestos oxigenados del silicio y del aluminio serían los primeros en formarse; pero como la escala de temperaturas iba descendiendo paulatinamente, bien pronto se combinarían los metales alcalinos con el oxígeno para formar sus óxidos respectivos. En el enfriamiento gradual de la Tierra, todos estos óxidos se combinarían entre sí; y es así como engendraron la gran variedad de silicatos que hoy conocemos. Claro está que éstos a su vez pueden descomponerse en sus términos más sencillos, como vemos ocurre en la actualidad; pero hay que admitir la formación de aquellos compuestos, por ser los términos más estables en las condiciones en que se formaron.

Experimentalmente se puede comprobar este hecho, pues si disgregamos una roca en sus términos más sencillos, ya sean los óxidos o los mismos elementos libres, y le comunicamos a la mezcla tal cantidad de energía que sea llevada a una temperatura superior a la de su fusión, obtendremos, por el enfriamiento lento de la masa, reproducida la roca de donde partimos.

Lo que exponemos es consecuencia del principio de los grados intermedios de reacción. A más de este principio, podemos enunciar este otro: *Toda especie química tiene sus condiciones de existencia—o lo que pudiéramos llamar su vida—perfectamente limitadas en la escala indefinida de las temperaturas.* Es decir, que hay temperaturas a las cuales un cuerpo no puede obtenerse por la acción de sus elementos componentes, y a más, que en la escala de aquéllas hay puntos críticos o límites superiores e inferiores, en el intervalo de los cuales es posible sólo la existencia de las especies químicas. Para el agua, por ejemplo, podemos suponer que la temperatura límite inferior está a pocos grados por debajo del 0° de la escala centesimal, puesto que en el estado sólido se le asigna una fórmula que ya no corresponde al H_2O, sino a un polimero. Sometiéndola a la acción del calor, se disocia poco a poco en sus elementos, y en tal forma, que el grado de disociación se eleva rápidamente con la temperatura, por lo que, admitiendo que podemos aumentarla indefinidamente, llegaríamos indudablemente a una tal, en la que la disociación sería prácticamente completa. Esta manera de comportarse es la que está de acuerdo con el principio del equilibrio móvil, pues si le comunicamos energía a un cuerpo, se producirá, según sabemos, una modificación que tiende a contrarrestarla, es decir, que se formarán los sistemas susceptibles de retenerla en mayor grado. Al calentar el agua líquida se evapora, porque este cambio de estado produce absorción de energía calorífica;

posteriormente, sigue almacenando energía de volumen, y más tarde se disocia en sus elementos, porque éstos forman el sistema más energético de todos los posibles. Al igual que ocurre al agua, podemos suponer que le pasa al anhídrido silícico, pues aunque sus límites de existencia, superior e inferior, están sumamente alejados, no hemos de dejar de admitir que calentada la sílice suficientemente, funde primero, después se volatiliza, y, por último, se disocia en sus elementos. Por extensión podríamos aplicar el principio a los elementos o cuerpos simples, pues ejemplos de ello tenemos en el azufre y el iodo: hay temperaturas muy próximas a las ordinarias en las cuales estos cuerpos muestran distinta fórmula de la que tienen en otras condiciones.

Conocemos muchos cuerpos que no se encuentran en la corteza terrestre o en la superficie de la misma, y que, sin embargo, podemos suponer que se formarían en la evolución lenta de la Tierra. Ello puede ser debido a que los límites inferiores de su existencia estén muy por encima de las temperaturas habituales; así es que irían descomponiéndose poco a poco a medida que la temperatura descendiese. Tal podemos suponer que ocurrió a los compuestos oxigenados del nitrógeno, pues de la ecuación de equilibrio siguiente:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

se deduce que a elevadas temperaturas el óxido nítrico es el sistema más estable, por ser el susceptible de contener mayor cantidad de energía; así como a bajas temperaturas este equilibrio se desplaza hacia la formación de los cuerpos más inactivos, o sea el nitrógeno y el oxígeno. No es extraño que no hayan quedado grandes cantidades de combinaciones oxigenadas del nitrógeno, puesto que aun a temperaturas relativamente elevadas, el grado de disociación de las mismas es muy grande.

Podrá objetarse a este respecto que, sin embargo, los óxidos de nitrógeno son cuerpos estables a la temperatura ordinaria y que se obtienen hoy día en grandes cantidades a partir de sus elementos; pero basta fijarse en la manera de su obtención, para que comprendamos cómo ello es posible. Se obtienen, en efecto, comunicando una gran cantidad de energía calorífica a la mezcla de sus gases componentes y enfriando la masa rápidamente, con lo que se consigue que el salto brusco de temperatura impida la descomposición de gran parte del compuesto formado. Otro caso sería si los gases que son llevados a tan alta temperatura se dejasen enfriar lentamente, pues así nos encontraríamos nuevamente con una mezcla de composición igual a la inicial de que partimos. Es lo mismo que ocurre cuando sumergimos en el agua un hierro calentado al rojo: se des-

compone una parte del agua en sus elementos oxígeno e hidrógeno, los cuales quedan al estado de libertad, debido al enfriamiento brusco que sufren; pero si estos gases se enfriasen gradualmente, volvería a regenerarse el agua cuando las pérdidas de calor sufridas por sus elementos fuesen iguales a las cantidades que adquirieron por la acción del hierro enrojecido. Tanto en uno como en otro caso se trata de equilibrios inestables: de aquí que los cuerpos que se encuentran en este estado dejen libre una gran cantidad de energia cuando lo abandonan. Los explosivos son cuerpos que se encuentran en este estado, es decir, muy alejados de sus límites de estabilidad.

Pero aunque los óxidos de nitrógeno no sean estables a las temperaturas actuales, hay que tener presente que no estaban solos, sino que en la evolución lenta de la Tierra se encontraban en presencia de muchos cuerpos con los cuales podrían formar combinaciones más estables. Así hay que creer que ocurriría; pues a las temperaturas relativamente bajas, en las cuales el grado de disociación de estos óxidos es muy grande, se combinarían con los compuestos oxigenados de los metales alcalinos para formar los nitratos. Suponemos que los nitratos alcalinos se producirían de preferencia, por ser los que más resisten a la acción del calor. Hemos de admitir este modo de formación de los nitratos por la misma razón que se formaron las combinaciones complejas del silicio, en vez del anhídrido, que es su compuesto más estable a las temperaturas actuales.

Podemos suponer que los carbonatos alcalinos se han formado de una manera análoga a los nitratos, si bien sus condiciones de existencia son distintas. Estas dos sales existen en cantidades muy pequeñas en comparación con los cloruros, de los cuales el sódico abunda en tal forma, que se le encuentra en todas partes. La causa de esta abundancia de cloruros estriba en el hecho de que los sistemas formados por el gas clorhídrico, de una parte, y sus gases componentes, de otra, tienen poca diferencia de energía; así es que se encuentran en equilibrio a una gran temperatura; y como este equilibrio se desplaza lentamente hacia la formación del clorhídrico, por ser el sistema más energético, se sigue que en el enfriamiento lento de la Tierra se formaron grandes cantidades de este cuerpo, las cuales actuaron sobre los compuestos de los metales para formar los cloruros.

***

A medida que la nebulosa primitiva iba perdiendo calor, disminuía su volumen, al mismo tiempo que su densidad aumentaba. Los elementos y combinaciones que la constituían se iban colocando, según sus densida-

des, en orden decreciente del centro a la periferia. Así se formó un núcleo interno líquido, rodeado de una atmósfera incandescente. Como en el enfriamiento sucesivo fueron las capas superficiales del núcleo líquido las que mayor cantidad de calor perdieron, bien pronto quedó aquél con una temperatura mayor que las capas que lo envolvían. A consecuencia del enfriamiento, estas últimas, o sea las menos densas, fueron las primeras en solidificarse, formando primero una delgada película que aumentaba lentamente de espesor y que servía de aislador de las capas internas, las cuales quedaban encerradas a una gran temperatura. Debemos notar aquí que así como primeramente, cuando todos los cuerpos estaban al estado gaseoso, las capas superficiales eran las de mayor temperatura, cuando se alcanzó el estado de enfriamiento que dejamos expuesto, el equilibrio se invirtió y fué el núcleo interno el que se conservó más caliente. Cuando la corteza sólida aisló los elementos líquidos de los cuerpos gaseosos, la atmósfera estaba formada por grandes cantidades de vapor de agua, anhídrido carbónico, oxígeno y nitrógeno, provenientes de las combustiones del hidrógeno y el carbón, y del desdoblamiento o descomposición de los óxidos de nitrógeno. Al enfriarse el vapor de agua, se condensaba sobre la superficie terrestre, que como estaba aún caliente, la vaporizaba con rapidez; obraba así como una lámina de hierro enrojecida a la que arrojásemos unas gotas de agua. A consecuencia de las sucesivas condensaciones y evaporaciones rápidas, la corteza terrestre se iba enfriando y aumentando en espesor. Actuaba el agua como vehículo que transportaba el calor de la corteza terrestre a los espacios interplanetarios. Cuando el ambiente era tibio y estaba cargado de vapor de agua, la superficie del globo estaba en condiciones óptimas para alimentar una vegetación exuberante: contenía todas las sales solubles fácilmente asimilables; tenía los nitratos como fuente de nitrógeno, y, sobre todo, una cantidad enorme de anhídrido carbónico. En estas condiciones se desarrolló una vegetación lujuriante, que formó bosques espesísimos que contribuyeron a purificar la atmósfera de su anhídrido carbónico; al mismo tiempo dejaban libre una gran cantidad de oxígeno debido a su función clorofiliana, y preparaban el ambiente para poder recibir el reino animal sobre la superficie de la Tierra. Cuando la temperatura era tal que permitía la existencia del agua en estado líquido sobre la superficie, fué cuando se originaron los grandes cataclismos geológicos. Las aguas se filtraban a través de la corteza sólida, disolviendo a su paso las materias solubles y penetrando gradualmente, hasta llegar a las capas internas más calientes, donde abandonaban las sales que llevaban al sufrir una evaporación brusca. Es así como las primeras lluvias, aún calientes, arrastraron de preferencia los nitratos

que debían existir sobre la superficie, y junto con los carbonatos alcalinos, los depositaron en las capas internas.

No es muy aceptable la idea de que las alteraciones de la superficie terrestre sean debidas a plegamientos de la corteza para amoldarse a un volumen menor del núcleo interno producido por su enfriamiento, puesto que la costra que lo envolvía primitivamente era sumamente aisladora por su composición y lo protegía muy bien del enfriamiento interno. Es más presumible la idea de que las aguas de la superficie, que penetraban a través de la corteza, sufrieron una evaporación rápida al encontrarse en las capas profundas, donde la temperatura era muy elevada, y adquiriendo su vapor un volumen muy grande, obraba sobre la envoltura que lo aprisionaba, produciendo los levantamientos de la corteza terrestre que han dado lugar a los valles y montañas. Los sitios profundos fueron ocupados por los mares, a los cuales las lluvias arrastraron las sales solubles. En estos sitios ocupados por las aguas, el enfriamiento de la corteza fué más intenso, y a esto se debe que los levantamientos posteriores se produjeran de preferencia en lo que ya era continente. A medida que el espesor de la corteza iba aumentando, las presiones fueron mayores, por lo que los levantamientos debieron ser más intensos; esto se corresponde con la edad de las elevaciones terrestres, pues éstas son tanto más altas cuanto más moderna es su formación.

El vapor de agua y demás gases que accidentalmente puedan producirse, quedan encerrados en las cavidades internas formadas por los pliegues de la corteza terrestre, al igual que en una campana de medir gases en el laboratorio. Siendo esto así, veamos lo que puede ocurrir suponiendo una disposición tal como muestra la figura 1.ª Las aguas del mar penetran a través del tabique *a;* se evaporan rápidamente y dejan las sales en las capas internas, donde la acción del calor es muy intensa. El vapor de agua queda retenido en la cavidad *b;* pero como la temperatura es muy elevada, llegará un momento en que su presión será tan grande que producirá el desplazamiento del núcleo interno *c*, según indica la línea de puntos *d*, para ir a ocupar otras cavidades tales como *e*, que se encuentran a menor presión. Es lo mismo que ocurre en el eudiómetro o en la campana de medir gases, cuando la presión interna es mayor que la exterior: los gases salen en forma de burbujas al exterior. El paso de la masa gaseosa de *b* a *e* produce una sacudida brusca en la corteza *g;* si el paso es rápido y se restablece pronto la igualdad de las presiones, porque la masa gaseosa no sea muy grande, ni encuentre una gran resistencia, se producirá un ligero temblor; pero si, por el contrario, la masa de gases es grande y a su paso se oponen grandes dificultades, se producirá

Figura 1ª

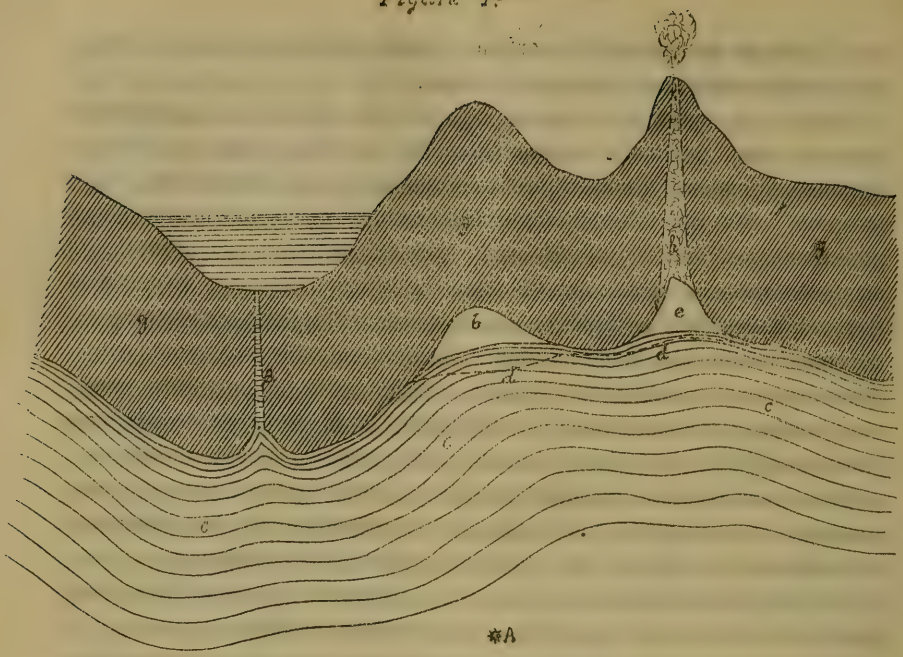
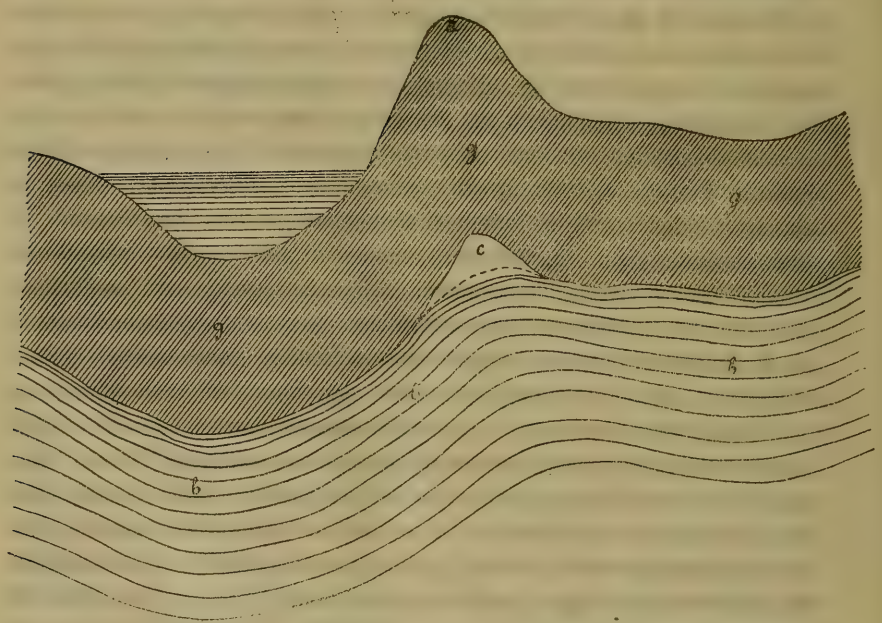


Figura 2ª



sobre la superficie un verdadero terremoto. Si la cavidad *e* es muy grande, se amortigua la vibración o temblor; pero si no es así, al aumentar la presión en la cavidad *e*, los gases que allí había encerrados pueden desplazarse hacia otra cavidad en donde la presión sea menor; de aquí a otra, y así sucesivamente hasta que se restablezca el equilibrio. Hay que suponer, para que estos fenómenos se produzcan, que el núcleo interno se encuentra en estado líquido; pero como esta idea está hoy fuera de toda duda, no creemos necesario insistir sobre este punto. Además, hay que admitir qae la presión que ejercen los gases en el interior de la Tierra es, cuando más, igual a la presión de la columna líquida que soportan, pues es lógico suponer que así como el agua penetra gradualmente en el interior, pueden a su vez los gases abrirse paso a través de ella cuando su presión interna sea mayor.

Las que hemos apuntado son las causas de los sismos que tantas perturbaciones y daños han causado. A estas causas, y corroborando esta hipótesis, hay que añadir otra, cual es la acción que ejercen el Sol y la Luna en la producción de estos fenómenos. Admitimos, en efecto, que el núcleo interno es flúido y que su densidad es muy grande. Siendo esto así, las fuerzas de la atracción universal actuarán sobre él con gran intensidad, y lo desplazarán en el sentido de aproximarse más a aquellos astros a medida que éstos se encuentren más cerca. Como consecuencia de su masa, ejercerá una gran presión sobre los gases que haya encerrados en las cavidades de aquel trozo de la superficie de la Tierra que se encuentre próximo a los astros dichos. Sobre la figura 2.ª podemos notar muy bien este fenómeno. Cuando el astro A, que puede ser el Sol o la Luna, se encuentra en el cenit del punto *a*, es cuando su fuerza de atracción es máxima: obrará, por tanto, sobre el núcleo interno *b*, al igual que lo hace sobre la masa líquida del mar para producir las mareas. El resultado será que, desplazándose el núcleo en el sentido de aproximarse más al astro, ejercerá una gran presión sobre la masa gaseosa que se encuentra encerrada en la cavidad *c*, contribuyendo esta gran presión a la producción de los sismos. De aquí el hecho observado que generalmente estos fenómenos suelen corresponderse con el paso por el cenit del Sol o la Luna. Esta hipótesis explica perfectamente el desastre de la Martinica, producido, precisamente, cuando el Sol y la Luna estaban en perigeo, hasta el punto de que coincidió la fecha de la explosión con un eclipse de Sol. Aparece corroborada aquí la teoría que atribuye la causa de los sismos a las influencias siderales, si bien la acción de éstas no es esencial, sino accesoria.

Puede ocurrir también (fig 1.ª) que la corteza no sea lo suficientemente

resistente para sufrir el empuje de la presión que sobre ella ejercen los gases que hay encerrados en la cavidad *a*, y la que le comunica *b* por intermedio de la masa líquida o núcleo interno *c*. En este caso se rompe por el punto más débil *d*, saliendo primero al exterior el vapor de agua y otros gases, y luego la lava o materias en estado líquido, que cuando es muy flúida, se derrama por las laderas, formando un manto de superficie lisa; después, y a medida que la presión disminuye y el desbordamiento es más lento, afecta la forma de pequeños lomajes. Si el lanzamiento de la lava tiene lugar a gran presión, esto es, que en forma de surtidor sale al exterior en estado líquido, le ocurre lo que vemos sucede al agua u otro líquido cuando lo arrojamos de gran altura, es decir, que se divide en pequeños fragmentos por la resistencia que le ofrece el aire, los cuales afectan la forma esférica, por ser la de menor superficie respecto al volumen. No es más que un caso del principio del equilibrio móvil que tantas veces hemos citado. Así se forman los guijarros o cantos rodados de origen volcánico, y que si no son redondos, sino aplastados, es porque al caer desde cierta altura y en estado pastoso sobre la superficie de la Tierra se deformaron. Otras veces los trozos de lava son más grandes, porque su velocidad de lanzamiento es más pequeña, y al caer sobre el terreno firme, se rompen en pequeños fragmentos que afectan entonces formas angulosas con aristas bien marcadas.

Podemos suponer que primero saldrán a la superficie los materiales más livianos, que son los que ocupan la capa exterior del núcleo interno, y posteriormente los más pesados, pues aunque la rotura de la corteza sólo tiene lugar en un punto, la salida es tan rápida, que no da tiempo a que se restablezca el equilibrio de las densidades. De este modo pueden salir, no sólo los minerales pesados, sino hasta los mismos metales al estado libre, como se encuentra el cobre en las minas de San Bartolo (Chile). La misma forma de granos o pepitas en que se encuentran el oro y el platino confirma la hipótesis del lanzamiento brúsco. Cuando el enfriamiento produce la solidificación de la lava, ésta obtura la boca del volcán; ahora bien: una nueva presión puede producirse, y entonces vuelve a romperse la corteza por el mismo sitio, puesto que éste suele ser el punto más débil. El lanzamiento, en este caso, de la tapa que lo obturaba, es entonces violentísimo, y no es extraño que se produzca esa ceniza tan tenue que recorre, llevada por el viento, distancias enormes. De la disposición que hemos ideado para explicar el desarrollo de los fenómenos eruptivos se deduce que el acto de la erupción irá acompañado de fuertes temblores, que se dejarán sentir con gran intensidad en las proximidades del volcán.

Posteriormente a la existencia de los bosques sobre la superficie terrestre se produjeron grandes erupciones que los enterraron en parte, y como el espesor de la corteza sobre la que se formaron era relativamente delgada, sufrieron la destilación seca a elevada temperatura. Los productos gaseosos, en vez de salir al exterior, quedaban encerrados a gran presión, entre la corteza y el núcleo interno, es decir, que podemos suponer gráficamente que la retorta tenía su boca de escape dirigida al interior de la Tierra. Será realmente interesante conocer el valor de las presiones tan elevadas que soporta la corteza sobre la que habitamos y que, como hemos visto, son la causa productora de los sismos, con los trastornos y desastres que traen consigo. Para dar una idea del valor numérico de dichas presiones, podemos partir de un dato interesante, cual es: la existencia del agua en estado líquido, en el interior de la Tierra, como se deduce de los trabajos hechos por Armand Gautier—quien encontró el agua en las rocas eruptivas—, y de la existencia, a tales profundidades, de sales perfectamente cristalizadas y con su agua de cristalización. Para que esto sea posible, y suponiendo sólo una temperatura interna de 1.000°, se precisaría una presión de alrededor de 6.000 atmósferas. Este dato se corresponde con el espesor medio que se asigna a la corteza sólida, pues admitiendo que sea de 60 kilómetros, la columna de agua que tuviera dicha altura produciría una presión casi igual a las 6.000 atmósferas.

La corteza sólida va aumentando constantemente de espesor y haciéndose más resistente a medida que la temperatura interna va siendo más baja; pero como al mismo tiempo las presiones van siendo mayores, no hay nada que se oponga a que se produzcan nuevas catástrofes como las que han tenido lugar en el transcurso del tiempo. El estado actual de la Tierra no es de reposo, sino de equilibrio; su evolución prosigue: así como dentro de ciertos límites se produjeron los grandes bosques, así también, en el largo período de su desarrollo, cuando se reunieron determinadas condiciones climatológicas, la vida apareció sobre ella. Siguiendo el curso de su evolución, llegarán finalmente unas tan adversas para el reino animal, que aun admitiendo que los organismos vayan adaptándose al medio ambiente, no podrán resistir más y desaparecerán las especies. Siguiendo sobre un gráfico la evolución de la Tierra a través del tiempo, podríamos dividir la curva de su vida en tres partes: la primera, de evolución primaria; la segunda, comprendiendo el período que permite la vida sobre su superficie, y la tercera, la que comprenderá la edad en que desaparezca el último resto de vida orgánica El Sol, la Tierra y la Luna son ejemplos de astros que podemos colocar en cada una de las

tres ramas de la curva; no porque admitamos que la Luna tuvo seres vivos, sino porque se encuentra ya en el período en que no es posible la vida.

***

La formación de la parte de continente americano donde se encuentran los yacimientos de salitre ha seguido en su desarrollo la evolución que hemos apuntado anteriormente. Las aguas del Pacífico, filtrándose a través de la corteza terrestre, y evaporándose en la forma que sabemos, produjeron el levantamiento de la costa y la formación subsiguiente de la cadena de montañas que corre paralela al mar y que se conoce con el nombre de Cordillera de la Costa. Posteriormente, y siendo mayor el volumen ocupado por los gases que quedaban almacenados en las cavidades producidas por los sucesivos levantamientos, produjeron, como consecuencia de sus presiones más grandes, levantamientos cada vez más gigantescos, dando lugar así a los contrafuertes de la Cordillera primero, y después a la Cordillera de los Andes. Estos fenómenos han ido acompañados de fuertes erupciones que modificaron totalmente la superficie del terreno por la salida de la lava, al mismo tiempo que la cubrían de piedras redondeadas y angulosas, y cantos rodados, provenientes todos ellos de la primera etapa de la erupción, según hemos dicho.

En esta región, no sólo ha salido a la superficie la lava en forma pétrea, sino cantidades inmensas de una verdadera colección de especies químicas, pues, como dice un tratadista chileno, «el gran desierto comprendido entre Camarones y Copiapó, por la gran cantidad de sales diversas que profusamente están derramadas en todas direcciones, parece un inmenso laboratorio». Si hoy podemos admirar esta gran variedad de sales, que son solubles en alto grado, es por el ambiente seco que tiene este desierto, donde no llueve sino rarísimas veces. Este enorme desierto de Atacama mostrará, pues, al investigador las reacciones que se efectúan en el interior de la Tierra, pues conservándose intactos los minerales, tal como fueron arrojados a la superficie, será muy interesante su estudio detenido. Empleando un símil, podemos decir que el gran horno o retorta que forma el interior de la Tierra nos ha lanzado muestras de los distintos productos que fabrica, para que vayamos conociendo la marcha del proceso de elaboración. Serán, pues, las investigaciones realizadas en el Desierto de Atacama las que más luz arrojarán sobre el desarrollo y evolución de la Tierra, formando los cimientos de la Geoquímica.

La formación del desierto que consideramos ha sido por etapas y en

épocas recientes, como lo demuestran los diversos objetos y momias que se encuentran en estos parajes. En las minas de cobre de Chuquicamata, que explotan los norteamericanos, en las estribaciones de los Andes y cerca de los yacimientos de salitre, se han encontrado unas momias sumamente interesantes, al explotar un tiro a 50 metros de profundidad. Son una pareja, hombre y mujer, de estructura pequeña y cráneo grande relativamente al cuerpo; su aspecto es el de indios de los que aun se conservan en la parte de Bolivia. Ambos se presentan en estado perfecto de conservación; su posición es la de sentados, y la manera como debieron situarse sería el uno frente al otro; la mujer tiene una gran abolladura en el cráneo, en la sien derecha, y el hombre, el pómulo izquierdo y la boca torcidos, como resultado de haber recibido un fuerte golpe. Ambos presentan el brazo derecho en posición de protegerse la cabeza. Junto a ellos se encontraron: un martillo formado por una piedra grande, alargada, con una hendidura en su parte media, y sujeta con tiras de cuero; y un cesto, también de cuero, y que aun se conserva fresco, primorosamente ribeteado con pequeños palitos. Estos indios serían vecinos de Calama, que es un oasis a pocos kilómetros de allí, y debieron subir a aquellas alturas en busca del mineral de cobre para construirse sus utensilios; estando entonces sentados, en la posición que les suponemos, les debió sorprender la erupción volcánica, que arrojó nuevas capas de mineral sobre las ya existentes.

Estos yacimientos de Chuquicamata, que constituyen la mina de cobre más grande del mundo, están formados por vetas de sales de cobre, alternadas con silicatos y mezcladas con sulfato férrico. Las sales de cobre están perfectamente cristalizadas, y a tal punto, que cuando se hace un corte aparece éste completamente húmedo. Dichas sales son: el sulfato, el oxicloruro (atacamita) y el *nitrato cúprico*. La existencia de esta última sal es sumamente interesante, puesto que por sí solo prueba que en el interior de la Tierra existen los nitratos, según hemos expuesto. No es extraño entonces que en una o varias de las frecuentes erupciones hayan salido al exterior grandes cantidades de vapores nitrosos, provenientes de la descomposición de aquellos nitratos. Junto con ellos salieron a elevada temperatura los gases ClH, SO_3, Cl_2O_2Cr, IH, I y Cl_2O_7, que como iban acompañados de grandes cantidades de vapor de agua, formaron los ácidos NO_3H, NO_2H, ClH, SO_4H_2, CrO_4H_2, IO_3H y ClO_4H, los cuales, en forma de nube, se extendieron sobre el terreno y, al condensarse sobre las partes frías del mismo, actuaron sobre los cuerpos que formaban la superficie y engendraron así las diversas sales que hoy constituyen el *caliche*. Así tenemos explicado, finalmente, cómo se formó

aquella nube de ácidos que, según dijimos en la primera parte, es la que dió origen a los yacimientos.

Ahora nos queda sólo explicar la causa de que sean estos cuerpos, y no otros, los que se podrían formar, y las consideraciones que debemos hacer para explicarnos la presencia y formación de ellos en el interior de la Tierra.

Es el ácido nítrico el de mayor importancia de todos los aniones que forman las sales del *caliche;* según hemos visto, la existencia de este anión en el interior de la Tierra puede darse por segura. Su origen puede ser debido a las causas que consideramos anteriormente, o sea a la existencia de los nitratos en la superficie de la Tierra, los cuales fueron arrastrados por las primeras lluvias calientes y depositados en las capas internas. Ya existan como nitratos alcalinos o como nitratos de otros metales pesados, es el hecho que a elevadas temperaturas todos ellos se descomponen, dejando libres los óxidos de nitrógeno, los cuales pueden destilar perfectamente con el vapor de agua, para formar los ácidos nítrico y nitroso. Parece lógico que con el modo de formación que estamos exponiendo haya nitritos en el *caliche* junto con los nitratos, puesto que se formarían, junto al ácido nítrico, cantidades más o menos grandes de ácido nitroso. Esto es cierto, y la experiencia comprueba esta suposición, que confirma la hipótesis; pues aunque en la exposición que transcribimos de la constitución de los yacimientos no se menciona el anión nitroso, existen nitritos en el *caliche*, según se desprende de nuestros experimentos propios, así como de los análisis de salitre del profesor R. Wagner, citados por Kaempffer.

Igualmente existe otro anión que, si bien no acompaña de una manera constante al salitre, se encuentra en bastantes muestras. Nos referimos al anión bórico, que existe al estado de borato sódico o sódico cálcico. Como de todos es conocida la propiedad que tiene el ácido bórico de destilar junto con el vapor de agua, y como actualmente existen en la Cordillera de los Andes extensiones enormes cubiertas de bórax, no creemos necesario insistir sobre este anión, que se produce en casi todas las erupciones volcánicas.

El ácido clorhídrico sabemos que se forma en el interior de la Tierra, por cuanto que en casi todas las erupciones volcánicas se ha podido comprobar su existencia en los gases que se desprenden. Su origen puede ser debido a la acción del vapor de agua sobre los cloruros; pues a la elevada temperatura del interior de la Tierra, es el gas clorhídrico el cuerpo más estable del sistema formado por aquéllos, por ser el susceptible de contener la mayor cantidad de energía. La ecuación de su formación es la siguiente:

$$ClNa + H_2O = ClH + NaOH;$$

de los dos miembros de esta ecuación, el de la derecha tiene una gran cantidad de energía, que la deja libre cuando los cuerpos que lo forman reaccionan entre sí. Pero, según el principio del equilibrio móvil, se invertirá el sentido de la reacción añadiendo al sistema de la izquierda una cantidad de energía superior a la que aquéllos dejan libres en su reacción. Es decir, que podemos dar a esta ecuación una forma algebraica, introduciendo el factor energía junto con los cuerpos reaccionantes. Llamando Q a la cantidad de energía que queda libre en la reacción del clorhídrico y la sosa, tendremos la ecuación

$$ClH + NaOH = ClNa + H_2O + Q,$$

y en esta igualdad, si añadimos al cloruro sódico y al agua una cantidad de energía igual a $Q + x$, se romperá el equilibrio formado por los dos sistemas de cuerpos y en el sentido de desplazarse hacia el sistema de la izquierda, o sea hacia la formación del clorhídrico y la sosa.

Iguales consideraciones podemos hacer para explicarnos la formación del ácido sulfúrico, que además se desprende al calentar los sulfatos de los metales pesados a elevada temperatura. Ya dijimos que junto a los depósitos de salitre existen enormes yacimientos de sales de cobre, entre las que predomina el sulfato, y que estos depósitos se formaron por desbordamientos en las sucesivas erupciones volcánicas, por lo que hay que admitir que dichas sales se engendraron interiormente y que existen en la superficie del núcleo interno incandescente. Igual que de sulfato de cobre, existen también enormes yacimientos de sulfato férrico, que se encuentra cristalizado y al estado puro, en cerros que afectan la forma cónica, como mostrando claramente su origen eruptivo.

La existencia del iodo en el interior de la Tierra parece fuera de toda duda, después de los análisis de las rocas eruptivas hechos por Armand Gautier. Suponemos que su origen sea el mismo que el de los cloruros y sulfatos, esto es, que proceden de las filtraciones del agua de los mares. Los ioduros, reaccionando con el vapor de agua, dieron, al igual que los cloruros, el ácido iodhídrico. Parecería lógico entonces que los ioduros existiesen en el *caliche*, y, sin embargo, vemos que no aparecen sino en cantidades muy pequeñas, y que, en cambio, el iodo está al estado de iodatos. Esto es fácil de explicar si se tiene en cuenta que el ácido iodhídrico es muy inestable en presencia de los cuerpos oxidantes, y si nos fijamos en que junto a él había grandes cantidades de ácido nítrico, podemos comprender que en tales condiciones se formaría el ácido iódico, de

igual manera que se obtiene en los experimentos de cátedra por la acción del ácido nítrico sobre el iodo.

Otro anión que los diversos investigadores no tuvieron en cuenta al establecer sus hipótesis, y que acompaña de un modo normal al salitre, es el ión crómico que forma los cromatos. Debemos buscar su origen en la acción del cloro sobre el cromo que se encuentra en el interior del núcleo central; pues de la misma manera que se formó el oxicloruro de cobre (atacamita), que hoy existe sobre la superficie de la Tierra, y que es objeto de explotación, así también debió de formarse el cloruro de cromilo, que es un gas que con el agua se descompone, dando los ácidos clorhídrico y crómico.

La presencia de los percloratos en el salitre es también un tema interesante. Podemos observar que de los compuestos del cloro, sólo existen los correspondientes a los ácidos clorhídrico y perclórico; llama la atención, desde luego, que no existan cloratos ni ninguno de los otros compuestos oxigenados del cloro. Su explicación es sencilla: porque si sólo existe el anión perclórico, es debido a que en las condiciones que suponemos para la formación de los ácidos que engendraron las sales constitutivas del *caliche*, es el ácido perclórico el único compuesto estable de los oxigenados del cloro; es perfectamente destilable, mientras que los demás se descomponen.

Hemos llegado ya al final de la explicación razonada del origen de cada uno de los aniones que juntos se encuentran formando el *caliche*. Los cationes dijimos que los suministró el suelo, pues aquéllos, obrando sobre éste, dieron origen a los nitratos, cloruros, sulfatos, etc., de sodio, potasio, magnesio, etc.

Es cosa digna de ser notada que todas estas sales se encuentran al estado máximo de oxidación; son también las que contienen el máximum de energía. Esto no es extraño, no es más que aplicación de lo que venimos desarrollando: si a un sistema de cuerpos le suministramos energía, se formarán aquellos que sean más aptos para retenerla en mayor cantidad. Las condiciones en que se han engendrado están de acuerdo con la producción de los sistemas fuertemente energéticos. Estas condiciones son análogas a una fase en el desarrollo del enfriamiento de la Tierra; así es que debieron formarse entonces igualmente, como hemos supuesto. En definitiva, podemos decir que estos compuestos han seguido un ciclo completo: se formaron primitivamente, los absorbió la Tierra y hoy nuevamente los devuelve a la superficie. Así aprovecha parte de la energía calorífica que aun conserva, y nos la devuelve en forma de energía química.

Los yacimientos de salitre chilenos parece que no datan de fechas muy

remotas. El hecho de encontrarse aún hoy el salitre en una capa relativamente poco profunda, a pesar de que constantemente está absorbiendo agua, y el hallazgo de objetos y momias de indios enterrados en las capas de *caliche*, hace suponer que su existencia no se remonta a tiempos muy antiguos. La presencia de los «tamarugos» secos en una zona de la región salitrera nos prueba que esta formación era más antigua que la que debió tener lugar cuando la erupción o salida de los gases que por su acción sobre la tierra formaron el *caliche*. No es aventurado el admitir que los yacimientos de salitre se formaron poco tiempo antes del descubrimiento de estos territorios por los españoles.

* * *

Toda hipótesis, para ser exacta, debe dar cumplida explicación a los hechos que interpreta. Si causas iguales producen efectos análogos, en aquellos lugares de la Tierra en que se hayan reunido condiciones parecidas a las en que tuvo lugar la formación de los depósitos de Chile, existirán o habrán existido yacimientos de salitre. Semper y Michels, en su obra *Die Salpeter Industrie Chiles,* mencionan los yacimientos encontrados en California. La disposición que presentan es algo diferente a la de Chile, y la cantidad de nitratos existentes parece ser pequeña, porque la región en que se encuentran ha sufrido mucho por la acción de las lluvias; pero, según Bailey, en Death Valley las sales que lo constituyen son: el nitrato, cloruro y sulfato sódicos, sulfato cálcico y magnésico y iodatos. Señala, además, la ausencia del carbonato cálcico y los fosfatos, y la existencia de depósitos de sal y bórax en las proximidades de los yacimientos. Como se ve, el parecido con la formación salitrera chilena no puede ser mayor, desde el punto de vista de la teoría que acabamos de exponer.

«Oficina Carmela» (Pampa central), diciembre 1920. Santiago de Chile, marzo de 1923.

Estudio de la miera del pino

por

Antonio Madinaveitia

(Presentado por el Académico Sr. Rodríguez Carracido en la sesión ordinaria de la Sección de Ciencias Físico-Químicas del día 15 de noviembre de 1922)

La industria del aguarrás es bien conocida de todos. Por incisiones que se hacen en el líber de los pinos brota, en la época en que la savia está en movimiento, un producto especial, la miera, que se recoge en recipientes apropiados; esta miera, sometida a la destilación, da un producto volátil, el aguarrás, y deja un residuo, la colofonia.

Hace muchos años que estos productos han llamado mi atención y han hecho que hacia ellos se encaminen mis trabajos. A ello me incitaba, de una parte, el ver los troncos de los pinos por donde ha fluído la miera cubiertos de una masa cristalina, casi friable; es tan raro encontrar entre los productos naturales cuerpos que cristalicen fácilmente, que es natural que el químico se sienta inclinado a estudiar una substancia que cristaliza con tanta facilidad y que se puede proporcionar en cantidades indefinidas. De otro lado, me inducía a ello el ver la falta de datos seguros que existen sobre la composición del aguarrás español, a pesar de ser este producto un artículo de exportación muy importante para nuestro país. Actualmente el estudio de su composición ha aumentado mucho de interés por la naciente industria del alcanfor sintético, y sería para nosotros, químicos españoles, en cierto modo bochornoso el que hubieran de ser extranjeros los que estudiasen este producto tan interesante.

Pero por encima de estas dos consideraciones hay una tercera, que es la que ha hecho que en el transcurso de diez años haya vuelto con frecuencia al estudio de estos productos. Sobre la constitución química de las substancias del grupo de los terpenos existe una representación esquemática, que es muy probable que sea falsa, pero que sirve de hipótesis de trabajo, y es la que me ha guiado en estas investigaciones. Se pueden admitir

cuatro grandes grupos de terpenos: los hemiterpenos, los terpenos, los sesquiterpenos y los que pudiéramos llamar diterpenos. La constitución de los primeros y de los segundos es bien conocida: se derivan los primeros de hidrocarburos alifáticos acíclicos, podemos admitir derivados los segundos de núcleos de benceno más o menos hidrogenados; a estos hidrocarburos se refieren por substitución una serie de derivados oxigenados. Serían los sesquiterpenos derivados de la naftalina más o menos hidrogenada; recientemente se comienza a obtener, a partir de ellos y por deshidrogenación con azufre, hidrocarburos de la serie naftalénica. Vendría después el grupo de los diterpenos, que habría que deducir de núcleos tricondensados (fenantreno, antraceno, etc.) hidrogenados. En este grupo estarían en primer lugar los ácidos de las resinas. A este último grupo se referirían también substancias de origen animal de una importancia enorme, la colesterina y los ácidos biliares; en el reino animal no aparecen del grupo de los terpenos más que los diterpenos. No he de negar que el fin de mis investigaciones es el estudio de la constitución de la colesterina y substancias afines; pero antes de llegar a este punto tan difícil, y de manejar substancias tan caras, he querido hacer mi aprendizaje en el ácido abietínico, y una parte de él será el que exponga en la presente memoria.

La miera del pino está constituída por una mezcla de terpenos y diterpenos (los ácidos resínicos). La industria nos da ambos productos separados, el aguarrás y la colofonia. Tengo algunos datos sobre la miera en conjunto, pero son datos analíticos de escaso interés. Expondré, por lo tanto, por separado el estudio del aguarrás y el de la colofonia, refiriéndome en este segundo, principalmente, al ácido abietínico.

Comenzaré por la exposición de mis estudios sobre el aguarrás; trabajo emprendido principalmente para aprender un poco los métodos de investigación en los terpenos.

AGUARRÁS

Se sangran en España principalmente dos variedades de pino: el pino marítimo (Pinus pinaster), que es el que se explota principalmente en Francia en las Landas, y el pino de Alepo (Pinus halepensis). La situación excepcional de nuestro país hace que tengamos en el centro y en el Norte bosques de pinos del tipo francés, mientras que en Levante y en el Mediodía los pinos que se explotan son principalmente del tipo de los de Grecia

o de Argelia. Podemos, por lo tanto, esperar encontrar dos tipos distintos de esencia de trementina.

La elaboración no puede ser más primitiva: es una industria que introdujeron los franceses hace ya muchos años en nuestro país, y ha continuado en la forma original, con muy ligeras mejoras. La miera procedente del árbol se somete a una purificación previa; se calienta para liquidarla, se decanta y se filtra de impurezas. El producto así purificado se destila de retortas en las que se añade agua para que su vapor arrastre al aguarrás; queda como residuo en las retortas la colofonia fundida. Este método tan primitivo se va abandonando en todas partes; fué primeramente substituído por la destilación de la miera purificada con vapor de agua sobrecalentado. Por el gran número de patentes de aparatos especiales que actualmente se lee, sospecho que en todas partes se va substituyendo la destilación con vapor de agua por otro método mucho más racional; en aparatos de funcionamiento continuo se separa por destilación en el vacío el aguarrás de la colofonia. No describiré aquí estos aparatos, por no ser mi objeto la exposición de la parte industrial del problema; lo he indicado a grandes rasgos para hacer ver cómo con una primera materia idéntica a la extranjera obtenemos un aguarrás que tiene menos precio en el mercado, y, sobre todo, para explicar los resultados de mis análisis.

Para mi estudio me he proporcionado 14 muestras de la Unión Resinera Española, procedente cada una de una de sus principales fábricas El origen botánico en 13 de ellas es el Pinus pinaster, menos en la de Cuenca, en donde parece que la miera de este pino está mezclada con la de Pinus laricus; la de Granada procede de miera de pino de Alepo; este pino se explota principalmente en la provincia de Granada y en la parte Sur de la de Teruel; a pesar de que se me ha segurado que la esencia de Granada procede exclusivamente de pino de Alepo, veremos más adelante que cabe tal vez dudar de su origen.

No describiré los métodos seguidos en este análisis previo, por ser bien conocidos de todos. Solamente he de indicar que para la determinación del residuo de evaporación, en lugar de seguir el método de la cápsula abierta, que da en este caso resultados poco concordantes, he preferido tomar como residuo lo que no pasa antes de 165° destilando con una buena columna.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

	Densidad a 20°	Índice de refracción n_D	Polarización rotatoria α_D	Índice de acidez	Ácido abietínico	Residuo a 165°
Arévalo	0,868	1,4686	— 32°,9	1,01	0,59 %	1,20 %
Mazarete	0,873	1,4688	— 30 9	1,07	0,60	1,44
Almazán	0,865	1,4678	— 34 1	0,5	0,29	0,92
Aguilafuente	0,874	1,4693	— 32 9	1,18	0,70	1,56
Aranda	0,867	1,4682	— 34 3	1,18	0,70	0,32
Teruel	0,864	1,4673	— 35 0	0,73	0,43	0,80
Las Navas	0,884	1 4712	— 28 9	1,58	0,98	2,35
Nogarejas	0,868	1,4693	— 27 4	1,07	0,63	1,12
Garaballa	0,868	1,4693	— 36 0	1,57	0,92	0,80
Majadas	0,870	1,4694	— 36 8	3,65	2,15	0,72
Coca	0,878	1,4701	— 32 5	0,73	0,43	2,00
Cuenca	0,869	1,4697	— 33 2	1,07	0,60	1,00
Oña	0,867	1,4698	— 34 0	0,39	0,23	1,08
Granada	0,865	1,4664	+ 3 3	0,62	0,36	0,68

Además de estas constantes se han determinado en todas estas esencias el índice de bromo y la solubilidad en los alcoholes de 80° y 90°. No expongo al detalle los números obtenidos por ser constantes de mucho menor interés, que sirven muy bien para investigar falsificaciones, pero dan poca luz en la química de las esencias de trementina puras. Baste decir que el índice de bromo oscila en todas ellas entre 239 y 241. Son solubles entre 27 y 29 volúmenes de alcohol de 80° y todas ellas en 7 volúmenes de alcohol de 90°.

Si estudiamos ahora los datos analíticos obtenidos, vemos que en España se producen dos tipos distintos de aguarrás: el levogiro, procedente del centro y del Norte de la Península, y el dextrogiro, procedente de las regiones del Sur. Como ya hemos expuesto, esta diferencia es debida a las distintas variedades de pino que se elaboran.

El poder rotatorio de los aguarrases procedentes del pino marítimo es comparable con el del aguarrás francés de las Landas, donde también se sangra este pino. El aguarrás francés tiene un poder rotatorio que oscila entre $\alpha_D = -29°$ y $\alpha_D = -33°$.

No ocurre lo mismo con el aguarrás de la provincia de Granada procedente del pino de Alepo (pino carrasco). Este aguarrás es dextrogiro, pero débilmente dextrogiro. Los aguarrases de Grecia y de Argelia, que proceden de la misma variedad de pino, desvían fuertemente a la derecha el plano de la luz polarizada. + 34° a + 41° el griego y + 46,6° a + 47° el argelino. ¿A qué puede ser atribuída esta diferencia? Cabe pensar que la miera del pino carrasco se mezcle con miera de pino marítimo; pero aseguran botánicos eminentes que en esta explotación no hay pinos marítimos; además, tenía que ser muy grande la cantidad de miera de pino marítimo añadida para que el poder rotatorio disminuyera de ese modo enorme.

Veremos más adelante que hay un dato que se opone a esta hipótesis. ¿Será debido al terreno? Yo no lo creo, porque hay que suponer que tanto en Grecia como en Argelia habrá distintas clases de terreno, y, sin embargo, todas sus esencias son fuertemente activas. Más bien me inclino a creer que en la elaboración se hace alguna operación que racemice fuertemente el pineno. Este problema, por el que se interesan ya algunos laboratorios extranjeros, se resolvería tal vez estudiando el aguarrás obtenido por destilación en el vacío de una miera de origen botánico seguro. No lo he hecho aún por no haber podido proporcionarme este producto.

Veamos ahora las deducciones que se sacan del estudio de las otras constantes.

Se admite, en general, que la acidez del aguarrás es producida por el ácido abietínico procedente de la colofonia que en la destilación arrastra; de aquí que haya la costumbre de calcular en ácido abietínico la acidez hallada, teniendo en cuenta que el índice de acidez de la colofonia es de 170 como término medio. Vèzes admite que el máximo tolerable en una esencia comercial es 2,5 por 100 entre colofonia y aceite de colofonia que, calculado todo ello como ácido abietínico, correspondería a un índice de acidez de 1,5.

De los valores del residuo de destilación a 165° vemos que ninguna de las esencias analizadas alcanza el máximo tolerable de 2,5 por 100, si bien hay algunas, como la de Las Navas, que se le acerca mucho. En cambio, el índice de acidez de las esencias de Majadas, Garaballa y Las Navas es mayor que el tolerado. Pero nos encontramos en estas esencias con que esta acidez no puede ser producida por el ácido abietínico; en realidad, a la de Majadas le correspondería por su acidez una cantidad de 2,15 por 100 de colofonia, y no deja de residuo más que 0,72 por 100. A diferencia de lo que se admite en todas partes, la acidez de estas esencias es producida, casi exclusivamente, por ácidos volátiles, como se puede ver en su destilación, en la cual los ácidos pasan con las primeras fracciones. La presencia de estas grandes cantidades de ácidos volátiles, que hacen desmerecer mucho a estas esencias en el mercado, creo que se debe atribuir a su mala elaboración; algo de pirrolisis en la destilación produciría estos ácidos.

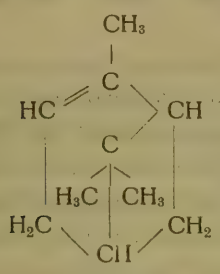
Estos datos de conjunto obtenidos por mí, si bien no coinciden con algunos anteriores que atribuyen a la esencia de Granada un débil poder levogiro, casan bien con los publicados por Dorronsoro.

Procedencia	Densidad a 20°	Índice de refracción n_D	Polarización rotatoria α_D	Índice de acidez	Ácido abietínico
Casulas (Granada)....	0,8772	1,4716	+ 1°37′	—	—
Cuenca.....	0,8648	1,4691	— 25°14′	1,22	0,715
Las Navas.....	0,8674	1,4717	— 28°44′	1,61	0,95

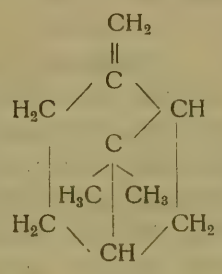
ESTUDIO DE LOS COMPONENTES

El aguarrás está constituído por una mezcla de terpenos en la que los pinenos predominan de un modo enorme. Se han encontrado, además, en pequeñas cantidades dipenteno y un sesquiterpeno.

De los pinenos, se encuentran en el aguarrás los dos isómeros el α pineno y el β pineno o nopineno



α pineno



β pineno

Los dos se encuentran mezclados en la mayor parte de las esencias de trementina, variando las proporciones del segundo.

Pineno α.—Interesaba conocer, en primer lugar, la cantidad de pineno α contenido en las esencias españolas, y caracterizar este hidrocarburo. Su estudio, aparte de su interés teórico, tiene un interés práctico grande.

La esencia de trementina comienza a tener un gran empleo en la síntesis industrial del alcanfor. Esta industria ha conseguido ponerse en los últimos años en condiciones de competir en precios con el alcanfor natural, y es de suponer que en pocos años el alcanfor sintético desaloje totalmente al natural del mercado.

De todos son bien conocidos los fundamentos químicos de esta industria: por la acción del clorhídrico sobre el pineno α se obtiene el cloruro de bornilo que, hidrolizado por un método u otro, da el borneol o alcanfor de Borneo, que se puede oxidar si se quiere a alcanfor. Ahora bien: para esta síntesis solamente es utilizable el pineno α; el nopineno no es más que un acompañante enojoso que molesta en todas las operaciones. En la industria se comienza por someter a la esencia a una destilación fracciona-

da muy cuidadosa para separar el pineno α lo más puro posible. Por la competencia con el producto natural hay que afinar mucho en los rendimientos, y solamente son utilizables en esta industria las esencias muy ricas en pineno α. Sé, por datos particulares, que la fábrica más importante alemana de alcanfor sintético solamente trabaja con esencia americana, obteniendo un rendimiento de 60 por 100 en alcanfor; no ha conseguido obtener rendimientos convenientes con la esencia española. Veremos a continuación que son tan grandes las diferencias en el contenido en pineno de unas esencias españolas a otras, que este mal resultado puede tal vez atribuirse a no haberse ensayado la esencia conveniente.

No hay ningún método químico de resultados satisfactorios para valorar el α pineno en el aguarrás; he recurrido por esto a la destilación fraccionada. Son, además, los datos de la destilación los que pueden ser más interesantes, puesto que es éste el método que sigue la industria para preparar el hidrocarburo.

Pero es fundamental el hacer esta rectificación en buenas condiciones; de que se emplee una buena columna o no, los resultados varían enormemente. Yo he destilado empleando una columna de Glinsky de 35 cms. de alto, y calentando el matraz con un baño de aceite, cuya temperatura graduaba cuidadosamente de modo que la velocidad de destilación fuera siempre la misma. Mis resultados concuerdan perfectamente con los obtenidos por Ahiström para las esencias francesas; no así, en cambio, con los datos anteriores de esencias españolas, que adolecen del defecto de estar obtenidos con columnas deficientes.

A continuación expongo el resultado de la rectificación de cada una de las esencias. Se han destilado siempre 250 cms.^{3}:

Fracciones	Volumen de la fracción	Densidad	Polarización α_D	Índice de refracción n_D
	ARÉVALO			
Hasta 154°,5	1 cm.^{3}			
154°,5-155°,5	10 »	0,863	— 36°,1	1,4675
155°,5-157°	124 »			
157° -160°	70 »			
160° -165°	15 »			
Residuo	30 »			
	MAZARETE			
Hasta 154°,5	2 cm.^{3}			
154°,5-155°,5	38 »	0,862	— 35°	1,4675
155°,5-157°	104 »			
157° -160°	70 »	0,867	— 33°,3	1,4685
160° -165°	5 »			
Residuo	31 »			

Fracciones	Volumen de la fracción	Densidad	Polarización α_D	Índice de refracción n_D
	ALMAZÁN			
Hasta 154°,5	1 cm.³			
154°,5-155°,5	17 »	0,864	— 37°,5	1,6250
155°,5-157°	134 »			
157° -160°	70 »	0,864	— 34°,3	1,6960
160° -165°	5 »			
Residuo	23 »			
	ÁGUILAFUENTE			
Hasta 154°,5	2 cm.³			
154°,5-155°,5	45 »	0,865	— 36°,7	1,4685
155°,5-157°	92 »			
157° -160°	61 »	0,867	— 34°,6	1,4698
160° -165°	11 »			
Residuo	39 »			
	ARANDA			
Hasta 154°,5	3 cm.³			
154°,5-155°,5	50 »	0,860	— 38°,3	1,4672
155°,5-157°	97 »			
157° -160°	75 »	0.861	— 31°	1,4690
160° -165°	12 »			
Residuo	8 »			
	TERUEL			
Hasta 154°,5	2 cm.³			
154°,5-155°,5	120 »	0,863	— 37°,5	1,4675
155°,5-157°	70 »	0,864	— 36°,5	1,4682
157° -160°	36 »	0,865	— 33°,7	1,4686
160° -165°	2 »			
Residuo	20 »			
	LAS NAVAS			
Hasta 154°,5	7 cm.³			
154°,5-155°,5	12 »	0,863	— 36°,5	1,4671
155°,5-157°	102 »			
157° -160°	59 »	0.864	— 31°	1,4683
160° -165°	12 »			
Residuo	56 »			
	NOGAREJAS			
Hasta 154°,5	5 cm.³			
154°,5-155°,5	80 »	0,865	— 31°	1,4987
155°,5-157°	112 »			
157° -160°	22 »	0,866	— 29°	1,4678
160° -165°	3 »			
Residuo	28 »			

Fracciones	Volumen de la fracción	Densidad	Polarización α_D	Índice de refracción n_D
	GARABALLA			
Hasta 154°,5	2 cm.³			
154°,5 155°,5	96 »	0,863	— 39°,5	1,4678
155°,5-157°	90 »			
157° -160°	40 »	0,865	— 36°,4	1,4685
160° -165°	2 »			
Residuo	20 »			
	MAJADAS			
Hasta 154°,5	2 cm.³			
154°,5-155°,5	80 »	0,863	— 40°	1,4682
155°,5-157°	98 »			
157° -160°	40 »	0,865	— 36°	1,4696
160° -165°	2 »			
Residuo	18 »			
	COCA			
Hasta 154°,5	18 cm.³			
154°,5-155°,5	21 »	0,862	— 36°,9	1,4665
155°,5-157°	82 »			
157° -160°	85 »	0,864	— 34°,3	1,4685
160° -165°	3 »			
Residuo	41 »			
	CUENCA			
Hasta 154°,5	1 cm.³			
154°,5-155°,5	19 »	0,864	— 38°,7	1,4685
155°,5-157°	112 »			
157° -160°	78 »	0,865	— 35°,9	1,4695
160° -165°	15 »			
Residuo	25 »			
	OÑA			
Hasta 154°,5	0,5 cm.³			
154°,5 155°,5	3 »	0,864	— 38°,3	1,4685
155°,5-157°	85 »			
157° -160°	110 »	0,866	— 35°,7	1,4700
160° -165°	25 »	0,870	— 32°	1,4716
Residuo	27 »			
	GRANADA			
Hasta 154°,5	1 cm.³			
154°,5 155°,5	155 »	0,859	+ 3°,05	1,4654
155°,5-157°	70 »	0,859	+ 2°,84	1,4657
157° -160°	6 »			
160° -165°	2 »			
Residuo	17 »			

De los resultados obtenidos se puede deducir, aunque no sea de un modo completamente exacto, la cantidad de α pineno contenida en cada esencia. Si tenemos en cuenta que el punto de ebullición del pineno puro obtenido del nitrosito cristalizado es de 154°,5, 155° a 760 mm., y que las destilaciones se han efectuado en Madrid con una presión que oscilaba de 700 a 710 mm., podemos admitir como fracción de pineno α lo que pasa entre 154°,5 y 157°. Según esto, las cantidades de pineno contenido en las distintas esencias sería:

Granada	90	%	Mazarete	57	%
Teruel	76	»	Águilafuente	55	»
Garaballa	75	»	Arévalo	53,5	»
Majadas	71	»	Cuenca	52	»
Nogarejas	63	»	Las Navas	50	»
Almazán	60,5	»	Coca	41	»
Aranda	60	»	Oña	35	»

Vemos qué distintas son las proporciones de pineno que contienen las diversas esencias, y cómo tienen, por lo tanto, que variar los rendimientos en alcanfor, según que se emplee una u otra en esta fabricación.

Desde luego, la esencia más rica en pineno es la procedente de Granada; es éste un dato que me hace suponer que su falta de actividad óptica no pueda proceder de una mezcla de miera de pino carrasco con la de pino marítimo. La esencia de Grecia y de Argelia son también muy ricas en este hidrocarburo; una mezcla con esencia de pino marítimo tendría necesariamente que disminuir el rendimiento en pineno.

Entre las demás esencias se encuentran proporciones distintas que oscilan alrededor de la encontrada por Ahlström en la esencia de las Landas (55 por 100). Las grandes diferencias en el rendimiento en pineno entre estas esencias no pueden atribuirse a la presencia de productos de oxidación, porque si éstos existieran aumentaría la solubilidad en el alcohol, y hemos visto que ésta es sensiblemente igual para todas ellas. Hay que atribuirla, necesariamente, a la presencia de otro hidrocarburo, el nopineno, de punto de ebullición más alto. Estos dos cuerpos se arrastran mutuamente en la destilación y hacen punto menos que imposible su separación por destilación fraccionada, haciendo que la riqueza en pineno parezca menor de lo que en realidad es en la esencia. Veremos más adelante la confirmación experimental de esta hipótesis.

En el estudio del pineno convenía aún aclarar una duda. Se ha supuesto por algunos que el pineno de la esencia de Granada es una especie química particular, fundando esta hipótesis en sus constantes físicas. Para aclarar este punto, he separado por una doble rectificación una cantidad

de la fracción 154°,5-155°,5 de la esencia de Granada, y la he comparado con el producto obtenido de la esencia de Teruel y con otro obtenido mezclando todas las fracciones 154°,5-157° de las distintas esencias levogiras, y sometiendo la mezcla a una nueva rectificación, recogiendo lo que pasa entre 154°,5-155°,5, que ahora representa 80 por 100 del producto; estos datos los he comparado, a su vez, con los obtenidos por Vèzes en el pineno puro aislado de un aguarrás griego.

Producto	Densidad	Índice de refracción n_D	Polarización α_D	Punto de ebullición
Granada.....	0,859	1,4654	+ 3°,05	154°,5-155°,5.
Teruel.....	0,863	1,4675	— 37 5	Idem.
Pinenos reunidos.....	0,863	1,4660	— 34 2	Idem.
Pineno puro.....	0,8542	1,4634	+ 48 4	155°-156° (destilado en Burdeos).

Vemos que la densidad y el índice de refracción del pineno de Granada casan bien con el estudiado por Vèzes; son algo más altas por contener un poco más de impurezas. Los demás dan números aún más altos por estar más impuros. Creo, por lo tanto, que se trata de α pineno normal. Queda aún en pie el problema de su racemización.

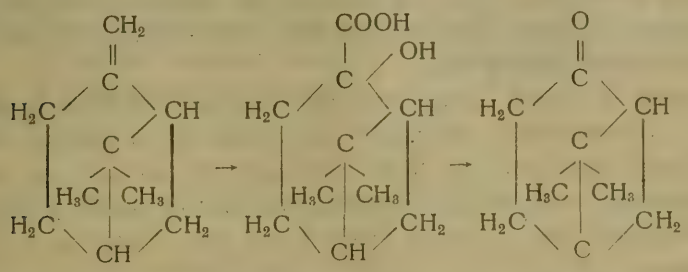
NOPINENO

Bayer observó que al oxidar con permanganato la esencia de trementina para obtener ácido pinónico, se separaba siempre una pequeña cantidad de la sal sódica de un ácido que caracterizó como ácido nopínico. Wallach atribuyó su origen a la presencia en el aguarrás de un isómero del pineno, el nopineno.

Este hidrocarburo, que se puede aislar puro de la esencia de hisopo, ha sido muy estudiado. Es un cuerpo levogiro ($\alpha = -22°$) que tiene un punto de ebullición de 163°-164°. Se encuentra en la fracción de pineno del aguarrás por ser arrastrado por este hidrocarburo; él, en cambio, retiene pineno y hace que las esencias ricas en nopineno den una fracción de pineno α menor de lo que les corresponde.

Se diferencia del pineno en su constitución por tener un enlace etilénico terminal, en lugar de tenerlo en el anillo. Esto hace que en la oxidación de él pineno un ácido dicarbónico (ácido pinónico), mientras que el nopineno da un α oxiácido (ácido nopínico). Este ácido se caracteriza por dos propiedades generales de α oxiácidos; da una sal sódica muy poco

soluble en el agua (propiedad que sirve para aislarle), y en la oxidación ne medio ácido da con mucha facilidad una cetona de un olor intenso, la nopinona.



Para investigar la presencia del nopineno en el aguarrás se sigue el método propuesto por Wallach: 100 gramos de la mezcla de pinenos, obtenida por destilación, se sacuden con una disolución de 230 gramos de permanganato potásico y 50 gramos de hidrato sódico en 3 litros de agua; la mezcla se calienta notablemente por el calor de la oxidación; a los veinte minutos la reacción ha terminado; se somete entonces el producto a una corriente de vapor de agua para eliminar los hidrocarburos no atacados, y se filtra el líquido incoloro del bióxido de manganeso precipitado. El filtrado se concentra a un tercio de su volumen en una corriente de anhídrido carbónico y se deja enfriar; se separan entonces en el seno del líquido unas laminillas de nopinato sódico que se recogen por enjugación.

Wallach ha obtenido rendimientos variables en nopinato sódico según la esencia empleada.

En trabajos posteriores ha demostrado la casa Schimmel que el rendimiento en nopinato sódico aumenta mucho si en lugar de tomar para su oxidación la fracción que pasa de 155°-156°, se oxidan las fracciones de punto de ebullición superior, obteniéndose el máximo en las que hierven hacia los 164°; hecho racional si se tiene en cuenta el punto de ebullición del nopineno.

Hace años hube de ocuparme de la investigación del nopineno en el aguarrás español, cuya existencia se había negado. Con este motivo modifiqué el método de Wallach para hacerlo aplicable a esencias poco ricas en nopineno. Empecé por sustituir el permanganato potásico por el sódico; es más fácil de disolver, y el oxalato sódico es más soluble que el potásico. He observado en la oxidación que es fundamental el sacudir a mano y hacerlo con gran violencia para que la reacción marche bien.

En las esencias pobres en nopineno, al concentrar a un tercio de su volumen los líquidos de oxidación, no se separa nopinato sódico o se obtiene una cantidad pequeñísima; si se prosigue con la concentración, se obtienen cristales de nopinato, pero éstos aparecen mezclados con otros mucho menos tenues de oxalato. Recogiendo todos juntos, se separan con facilidad por una cristalización de agua.

Empleé en aquella ocasión este método para el estudio de la esencia de Coca, obteniendo un rendimiento de 1,3 por 100 en nopinato sódico. Caractericé este producto, tanto por valoración del sodio en la sal, como aislando el ácido, que cristaliza muy bien de benzol, y cuyo análisis elemental hice. El ácido fundía a 125°-126° y daba por oxidación nopinona.

La experiencia adquirida entonces la he empleado actualmente para el estudio de las diversas esencias.

Sospechaba ya *a priori*, por el modo que tenían de destilar, que encontraría dos tipos distintos de esencias: unas, las ricas en fracción de pineno, que no darían o darían muy poco ácido nopínico en la oxidación; otras, las ricas en fracciones altas, que darían mucho nopinato. Como tipos de las primeras he oxidado la esencia de Granada y la de Teruel; como tipo de las segundas he oxidado la de Oña.

En la esencia de Oña he hecho la experiencia de oxidar el producto sin rectificación previa, empleando el método de Wallach sin modificaciones. En estas condiciones se obtiene un rendimiento de 7 por 100 de nopinato sódico; rendimiento muy crecido aun comparado con los obtenidos por Wallach para las esencias francesas y americanas (2,5 — 5 por 100).

La esencia de Teruel no da apenas nopinato sódico por el método de Wallach; con mi modificación he conseguido obtener de la esencia en conjunto un rendimiento de un 0,5 por 100 de nopinato sódico.

Con la de Granada, en cambio, no he conseguido obtener nopinato ni por el método de Wallach ni por mi modificación. Para demostrar la presencia del nopineno en esta esencia, he tenido que recurrir a un método fundado en la observación hecha por Schimmel, de que el rendimiento en nopinato sódico es mucho mayor si en lugar de oxidar las fracciones de punto de ebullición bajo, se oxidan las que hierven más alto, obteniendo el máximo en las de 164°.

He rectificado con el mayor cuidado posible 2 litros de esencia de Granada, recogiendo la fracción 160°-165°, que he oxidado por mi método; de esta fracción se obtiene ya, aunque con un rendimiento muy malo (0,3 por 100), el nopinato sódico. Queda, por tanto, demostrado

que también esta esencia contiene nopineno, aunque en muy pequeña cantidad.

De las anteriores experiencias se deduce que todas las esencias analizadas contienen nopineno; que la cantidad de éste es mayor en aquellas esencias que contienen poco pineno α, y que, probablemente, es el nopineno el que retrasa la ebullición haciendo aparecer en las esencias un contenido en α pineno menor que el real.

OTROS COMPONENTES

De los demás componentes, que se encuentran todos en proporciones mucho menores en el aguarrás, solamente he buscado el dipenteno, guiado por el agradable olor a esencia de bergamota que desprende el residuo de destilación a 165°.

Reuniendo todos los residuos, he sometido el producto a la destilación en el vacío, recogiendo lo que pasa antes de 150°. Este producto lo he sometido a varias rectificaciones a presión ordinaria, recogiendo lo que pasa entre 174° y 176°. Esta fracción, disuelta en acético y enfriada en mezcla frigorífica, se trata por disolución acética de bromo hasta que no se decolore. Se separa un tetrabromuro sólido, que se recristaliza, de ácido acético y funde a 124°; punto de fusión del tetrabromuro de limoneno.

CONCLUSIONES

1.ª Existen en España dos tipos diferentes de esencias: una levogira, procedente del pino marítimo, y otra dextrogira, procedente del pino carrasco.

2.ª Las esencias levogiras son análogas en sus constantes físicas y químicas a las esencias francesas procedentes de la misma variedad de pino.

3.ª Por un motivo aún desconocido, la esencia dextrogira del pino carrasco es mucho menos activa a la luz polarizada que sus análogas procedentes de Grecia y Argelia. Me inclino a creer que esta diferencia es debida a una racemización de su pineno en alguna de las operaciones de preparación.

4.ª Se ha determinado la cantidad de pineno α en las distintas esencias, y se ha encontrado que varía dentro de límites muy amplios, varian-

do con ella la utilidad de las esencias para la fabricación del alcanfor sintético.

5.ª Se ha demostrado que el aguarrás del pino carrasco de Granada no posee un pineno especial. Contiene dextropineno muy racemizado.

6.ª Se ha demostrado que todas las esencias estudiadas contienen nopineno en proporciones variables; siendo mayor la proporción de nopineno en aquellas en que en la destilación fraccionada aparecen tener menos pineno α. La presencia del nopineno hace que en las esencias que lo contienen en bastante proporción sea difícil separar el pineno α por destilación fraccionada.

7.ª En los residuos de destilación se ha demostrado la presencia de dipenteno por su tetrabromuro cristalizable.

Bibliografía del aguarrás.

O. Fernández. *Ann. soc. esp. de fís. y quím.*, VII, p. 442.

Dorronsoro. *Estudio químico de las esencias naturales españolas.* Madrid, 1919.

Madinaveitia. *Ann. soc. esp. de fís. y quím.*, XII, p. 259.

Vèzes. *Sur la définition de l'essence de térébentine comercialement pure.* Bourdeaux, 1910.

Gildmeister. *Die Aetherischen Ole.*

Parry. *The Chemistry of essential oils.*

Wallach. *Terpene und Campher.*

Wallach. *Ann.*, 366, p. 228.

Bayer. *Ber.*, 19, p. 25.

ÁCIDO ABIETÍNICO

Mi marcha en el estudio de la colofonia ha sido muy distinta a la seguida en el de las esencias; prescindiendo del estudio analítico del conjunto, que está aún muy mal conocido, me he dirigido directamente al estudio de su componente principal, del producto que vemos cristalizar en la miera: el ácido abietínico.

La primera materia empleada ha sido siempre colofonia de la destilería de Coca procedente de miera de pino marítimo; tengo para más adelante el proyecto de estudiar la colofonia del pino carrasco, para ver si en ella se encuentran anomalías semejantes a las observadas en la esencia.

Muchos han sido los métodos propuestos para obtener el ácido abietínico de la colofonia, y puede casi decirse que cada uno de ellos ha conducido a un ácido resínico distinto; en muchos casos se tratará, indudablemente, de especies químicas distintas; pero en otros muchos es casi seguro que no sea más que un mismo producto más o menos puro.

Los métodos más importantes para su obtención consisten: 1), en cristalizar directamente la colofonia de alcohol etílico acuoso o ácido acético; 2), en disolver la colofonia en alcohol y hacer cristalizar el abietinato sódico después de haber neutralizado por sosa la disolución; 3), cristalización de alcohol metílico de la parte de la colofonia que destila entre 255° y 258° a 13 mm.

Este último método, debido a Easterfield y Bagley, ha sido el que he preferido después de hacer un estudio comparativo de los tres, por ser el que, a mi modo de ver, da un producto más puro.

Sometiendo a la destilación en un vacío de 19 mm. de mercurio a la colofonia de Coca pasan primeramente una pequeña cantidad de productos de cabeza, fijándose pronto el termómetro a 255°. Recojo lo que pasa hasta 256°, que representa un 60 por 100 del producto total. Esta resina, muy ligeramente amarillenta, se cristaliza de alcohol metílico primeramente, de cuyo disolvente cristaliza la mayor parte, si bien queda una buena parte que no se consigue cristalina. Los cristales recogidos se recristalizan de ácido acético dos veces, con lo que se consigue ya un producto cuyo punto de fusión no varía por cristalizaciones sucesivas. El rendimiento total referido a la colofonia es de un 40 por 100; se puede mejorar algo recogiendo los productos de las aguas madres.

El producto obtenido es un cuerpo blanco, duro, muy bien cristalizado, que funde a 157°, comenzando a ablandarse a los 148°.

Este producto es idéntico a otro que obtuvo en mi laboratorio el señor Sureda, manipulando en condiciones de mayor suavidad; destilando la colofonia a una presión de 2 mm., recogía lo que pasaba entre 172°-173° y la resina la cristalizaba primero varias veces de alcohol metílico, luego de éter.

Vemos, por lo tanto, que a temperaturas de 255° el ácido abietínico aún no se altera; hacen falta para esto temperaturas próximas a los 300°.

El ácido así obtenido es levogiro; disuelto en cloroformo desvía

$$\alpha_D^{16^\circ} = -57^\circ,8.$$

Es muy curioso el hecho, observado por Aschan; de que el poder rotatorio del ácido pinabético cambia enormemente con el disolvente.

Es positivo en el benzol, toluol, m-xilol, p-cimol y mesetileno. Es negativo en alcohol absoluto, alcohol metílico, cloroformo, acetona, éter, éter de petróleo.

Da la casualidad de que en los disolventes en que el producto es dextrogiro se presenta con peso molecular doble, como ya demostró Sureda en el ácido abietínico.

Fué objeto de un detenido estudio la determinación de su peso molecular que, según veremos más adelante, debe ser de 288. Se encuentra por crioscopia en el benceno un valor doble del teórico; en este disolvente su molécula forma producto de adición. Por ebulloscopia en éter se encuentra un peso molecular normal.

Esta anomalía en el número que se encuentra por crioscopia del benceno explica el que algunos autores hayan atribuído al ácido abietínico fórmulas con 40 y 44 átomos de carbono. Es también la explicación de que se lea con frecuencia en los libros que el ácido abietínico se encuentra en la colofonia en forma de anhídrido. Si este hecho fuese cierto, el punto de ebullición del producto tendría que ser mucho más elevado.

La composición centesimal del ácido abietínico es aún hoy problema muy debatido. Se discute entre las fórmulas $C_{19}H_{28}O_2$ y $C_{20}H_{30}O_2$, aportando los defensores de cada una de las fórmulas los resultados de sus análisis. Parece que la fórmula con 20 átomos de carbono debía de ser la preferida, porque clasificaría a este cuerpo como un diterpeno; sin embargo, los resultados de nuestros análisis elementales, así como el estudio de los productos de dehidrogenación, nos inclinan más bien a la fórmula en C_{19}.

Todo el que ha hecho combustiones con cuerpos de este grupo sabe bien lo difícil que es el obtener resultados concordantes. Por motivos aún desconocidos presenta una enorme tendencia el carbono a marcharse en forma de óxido de carbono, dando resultados bajos. Fué necesario adiestrarse previamente con un cuerpo del grupo de composición bien conocida, la colesterina, antes de pasar a hacer el análisis del ácido abietínico se efectuó la combustión haciendo pasar los gases sobre cromato de plo mo calentado.

Los resultados obtenidos en tres análisis consecutivos fueron:

				Término medio
C =	78,62 %	78,62 %,	78,78 %,	78,67 %
H :	9,70 »	9,69 »	9,75 »	9,71 »

Se calcula para

$C_{19}H_{28}O_2$, C = 79,09 % y H = 9,81 %,

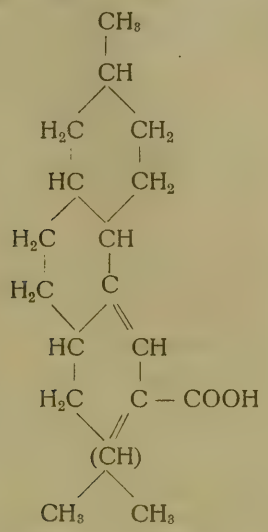
y para

$C_{20}H_{32}O_2$, C = 79,39 » y H = 10,02 »

Parece, por lo tanto, que el resultado de los análisis nos inclina más a la fórmula con 19 átomos de carbono, sin que quepa asegurarlo de un

modo rotundo por la pequeña diferencia en la composición centesimal que corresponde a ambas fórmulas, y por las dificultades en estas combustiones antes mencionadas.

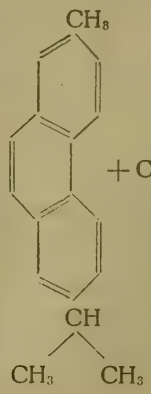
Se supone la molécula del ácido abietínico derivada de un núcleo fenantrénico hidrogenado; su fórmula, según Tschirch, sería la de un ácido decahidroretenocarbónico



La posición de las funciones dentro de la molécula es, desde luego, completamente arbitraria. Y veremos más adelante lo poco segura que es esta fórmula.

La constitución está fundada, principalmente, en el hecho observado por Vesterberg de que, calentando esta substancia con azufre, se obtiene reteno, hidrocarburo de constitución perfectamente conocida; el azufre se supone que actúa de deshidrogenante, formando sulfhídrico

Ácido abietínico + azufre →



$+ CO_2 + SH_2$

Se ha observado que en yacimientos de turba producida por plantas resinosas, se encuentra al lado del ácido abietínico o ácidos resínicos análogos, reteno y un hidrocarburo hidroaromático, la fichtelita. Se ha tratado de relacionar estos tres cuerpos, suponiendo que por la acción del tiempo y las fermentaciones, el ácido abietínico daría: de una parte, reteno, y de otra, fichtelita, a la que Bamberger ha supuesto ser un perhidroreteno. El problema de la constitución del esqueleto de la molécula del ácido abietínico va, por lo tanto, unido al de la constitución del reteno, la de la fichtelita y la relación entre ambas substancias.

El paso del reteno a la fichtelita ha sido ensayado sin éxito por varios químicos. Se hicieron primeramente ensayos de hidrogenación por el método de Lieben, calentando el reteno con ácido yodhídrico en tubo cerrado; pero además de no llegarse al dodecareteno, se obtienen cuerpos de constitución mal definida. La reacción es demasiado enérgica para que no se altere el esqueleto molecular. Ipatiew intentó la hidrogenación catalítica a presiones elevadas en presencia de óxido de níquel. Con grandes dificultades consiguió perhidrogenar el reteno, pero se encontró con que el producto obtenido era un líquido no cristalizable, a diferencia de la fichtelita, que es un hidrocarburo que cristaliza muy bien. El problema tan importante de la química de la fichtelita queda aún en pie.

Yo he tratado de efectuar la hidrogenación catalítica por el método de Willstäter; pero me encuentro con que en disolución acética, en presencia de negro de platino, el reteno no absorbe hidrógeno; no solamente no se hidrogena él, sino que imposibilita la hidrogenación del benceno cuando se encuentra en la disolución; contiene, por lo tanto, un veneno del catalizador. Un fenómeno análogo se observa cuando se trata de hidrogenar el fenantreno. Venenos de catalizadores parecidos los ha encontrado también Schoeter en sus hidrogenaciones de la naftalina y del mismo fenantreno; ha demostrado que la intoxicación es debida a la presencia de pequeñas cantidades de thionafteno, y elimina este producto calentando el hidrocarburo con sodio finamente dividido, con el que el thionafteno forma una sal sódica.

Desgraciadamente, este método me ha fracasado hasta ahora, tanto en el reteno como en el fenantreno. Aun después de hervir el producto durante varias horas con sodio metálico en solución de toluol, continúa produciéndose el entorpecimiento en la hidrogenación del benceno.

Hay, además del veneno, algo en el núcleo del fenantreno y el reteno que entorpece su hidrogenación. Cuando por oxidación por ácido crómico en solución acética se obtiene la fenantroquinona o la retenoquinona, estos cuerpos se dejan reducir fácilmente por hidrógeno en presencia de negro

de platino hasta las hidroquinonas correspondientes, sin que nunca haya conseguido pasar en la hidrogenación de la hidroquinona. En este caso no se trata de una intoxicación del catalizador, porque en la disolución acética de la hidroquinona se hidrogena el benceno sin ninguna dificultad. Por la oxidación con ácido crómico ha desaparecido el veneno.

Nuevos métodos de hidrogenación catalítica, que estudiamos actualmente, esperamos que nos permitirán hacer la hidrogenación del reteno en las condiciones de suavidad requeridas y resolver de una vez el problema de la relación de la fichtelita y el reteno.

Pasemos ahora a estudiar en su detalle la química del ácido abietínico, y para ello lo haremos por funciones.

CARBOXILO

El ácido abietínico posee desde luego un grupo carboxílico; lo prueba la acidez de sus disoluciones, que son valorables, incluso al tornasol, y la estabilidad de sus sales, que están en su mayoría muy bien estudiadas. Es típica la enorme tendencia a producir espuma que poseen sus sales alcalinas, propiedad que se emplea industrialmente, agregando colofonia en la fabricación del jabón para obtener productos que den más espuma.

Pero este carboxilo posee una propiedad especial: no se deja esterificar por los métodos corrientes de esterificación lenta; es decir, formación del éster con el ácido y el alcohol, catalizada por hidrogeniones. Para esterificarlo hay que recurrir necesariamente a la esterificación rápida, haciendo reaccionar su sal sódica o argéntica con yoduro de alquilo. Parece como si para su esterificación hubiera un estorbo estérico.

El método molesto de obtener el éster con la sal argéntica y yoduro de metilo, que empleó Levy, lo he substituído por la reacción entre la sal sódica y el sulfato de metilo. Daré a continuación la técnica empleada en la preparación de este cuerpo, que he empleado mucho en mis investigaciones:

50 gramos de colofonia de coca se disuelven en 50 cm.^{3} de alcohol etílico hirviendo y se añade esta disolución a la de 4 gramos de sodio en 50 cm.^{3} de alcohol. A la disolución total, aún caliente, colocada en un matraz provisto de refrigerante de reflujo, se añaden gota a gota y agitando con frecuencia 22 gramos de sulfato neutro de metilo. Después de añadido todo, se hace hervir dos horas a reflujo. Se diluye después de frío el producto de la reacción con bastante éter y se sacude esta disolución etérea repetidas veces con agua. La disolución etérea del éter se seca sobre sulfato sódico anhidro antes de evaporar el disolvente.

Después de evaporar el disolvente, se somete el residuo á la destilación fraccionada en el vacío, recogiendo lo que pasa a 222°-221° a 13 mm. Se obtiene un rendimiento de un 90 por 100 de la colofonia empleada. Es curioso que este rendimiento sea mucho mejor en el éster que en la fracción correspondiente al ácido abietínico.

Esta anomalía en la esterificación no ha sido aún explicada de un modo convincente.

Levy supone que el carboxilo va unido a un átomo de carbono terciario.

DESCARBOXILACIÓN

El ácido abietínico pierde con una cierta facilidad su carboxilo, dando un hidrocarburo. Basta destilarlo lentamente a presión ordinaria para que la molécula pierda su grupo carboxílico.

De esta reacción se hace empleo en grande en la industria; por destilación lenta de la colofonia se obtiene el aceite de colofonia, transformando este producto sólido en otro que tiene aplicación en la fabricación de barnices, como aceite secante, y en algunos casos, como lubrificante, sobre todo para la lubrificación de las ruedas de los vagones. Este aceite de colofonia, que se obtiene por destilación lenta de colofonias de calidad inferior obtenidas de mieras no clarificadas, representa las fracciones altas de esta destilación; como se ha obtenido en condiciones en que se produce una pirrolisis, tiene un olor desagradable a productos empireumáticos, presenta una intensa fluorescencia y un color más o menos pardo, según las fracciones. Está compuesto por una disolución de ácido abietínico no alterado en hidrocarburos. Se ha buscado mucho en la industria un método que permitiese obtener un producto incoloro e inodoro de las distintas clases de aceite de colofonia; se ha propuesto como el mejor una destilación sobre sosa con vapor de agua sobrecalentado. En cierta ocasión hube de ocuparme de este problema y lo he resuelto por una destilación en el vacío; destilando a una presión de unos 20 mm. (vacío que se maneja en la industria) se obtiene con buen rendimiento un aceite completamente claro, ligeramente amarillento y que no tiene el menor olor. Naturalmente que a esta destilación en el vacío ha de preceder otra a presión ordinaria, puesto que en el vacío destila el ácido abietínico sin descarboxilarse.

¿Cuál es la composición del hidrocarburo obtenido por descarboxilación del ácido abietínico?

Easterfield y Bagley, que han hecho un estudio detenido de la descarboxilación de este ácido, llaman Abieteno al hidrocarburo obtenido, y le atribuyen la fórmula $C_{13}H_{28}$, suponiendo que es un octohidroreteno, que se produce simplemente por pérdida de carbónico a expensas del ácido abietínico. Dichos autores preparan el abieteno destilando en grande la colofonia con vapor de agua sobrecalentado; obtienen el mismo producto calentando ácido abietínico con ácido clorhídrico a presión. Se obtiene el mismo producto destilando lentamente la colofonia de una retorta. Es este último procedimiento el que yo he empleado.

Cualquiera que sea el método seguido, hay que purificar el producto obtenido. En mi caso, lo hacía lavando previamente con sosa la disolución etérea del producto y rectificando después repetidas veces en el vacío. Se obtiene de este modo un aceite que hierve a 196°-201° a 13 milímetros de presión.

Se puede muy bien obtener el mismo producto rectificando en el vacío el aceite de colofonia industrial, previamente privado por un lavado de su ácido abietínico.

La constitución del abieteno fué estudiada por Easterfield. Supone dicho químico que este hidrocarburo contiene dos enlaces etilénicos dentro de su molécula. Hizo la hidrogenación calentando con yodhídrico en tubos cerrados y obtuvo un producto hidrogenado también, líquido que, según él, es igual al obtenido a partir del reteno. Pero la caracterización de estos hidrocarburos saturados que no cristalizan se hace tan mal, que cabe dudar de la identidad de ambas substancias.

Yo he tratado de hacer la hidrogenación catalítica del abieteno con la esperanza de caer sobre la fichtelita. Pero los resultados obtenidos no son mejores que los de Easterfield. El hidrocarburo no es soluble en acético, y esta insolubilidad hace que su hidrogenación marche mal. No entra más que una molécula de hidrógeno, y aun ésta, con mucha dificultad, y los productos obtenidos son siempre líquidos.

Bien es verdad que hasta ahora no he dispuesto de los medios necesarios para hacer la hidrogenación en caliente y a presión.

Schultze dice que en el aceite de colofonia obtenido por destilación lenta de la colofonia, hay una cantidad grande de octohidroreteno. Separa de un aceite de colofonia industrial, cuyo origen botánico no indica, una fracción, a la que llama aceite saturado no soluble en el ácido sulfúrico concentrado. De esta fracción separa por destilación fraccionada un cuerpo que, según él, es el octohidroreteno, caracterizado porque en la oxidación produce una cantidad grande de ácido trimelítico.

Yo no he conseguido repetir su experiencia; mis abietenos son total-

mente solubles en el ácido sulfúrico, operando en las condiciones de Schultze. Tal vez tengan otra procedencia, o tal vez sea que él, por haber sido sometidos a una temperatura más alta, se haya producido una oxidación hasta octohidroreteno.

Primeramente, Easterfield ensayó la deshidrogenación sobre el abieteno empleando el azufre como oxidante, y obtuvo, como era de esperar, reteno. También Schultze ha estudiado la acción del azufre sobre su aceite saturado, y ha obtenido reteno con bastante buen rendimiento.

A este método de deshidrogenación por azufre se ha objetado que son muchas las substancias que cambian de constitución por este tratamiento, y que se obtiene reteno a partir de substancias que no contienen este esqueleto. Había, por lo tanto, necesidad de probar que en otra reacción más suave se produce también el reteno. He recurrido para ello a la deshidrogenación catalítica en presencia de cobre metálico a alta temperatura, por ser éste el método que ahora emplea Schultze para pasar de los hidrofenantrenos al fenantreno.

La experiencia la he montado del siguiente modo: Se carga un tubo de combustión de un modo análogo a como se dispone para el análisis elemental; esto es, se llena de óxido de cobre en hilos en una extensión de unos 50 cm., manteniendo el óxido de cobre entre dos espirales de tela de cobre. Después de calentado al rojo sombra, se hace pasar por él una corriente de oxígeno para oxidar todo completamente y eliminar impurezas. Se llena después el tubo de anhídrido carbónico y se deja enfriar; cuando está más frío que el rojo obscuro, se coloca un termómetro junto al tubo en la canal y se calienta suavemente hasta los 400°, haciendo pasar entonces una corriente de hidrógeno para reducir el óxido de cobre. Cuando todo está reducido, se coloca a la entrada del tubo de combustión un tubo que contiene el abieteno y está terminado por un tubo capilar graduado de modo que deje salir muy poco líquido. El otro extremo del tubo de reacción, que está inclinado, entra dentro de un matracito de destilación fraccionada, cuya tubuladura lateral comunica con una campana, en la que se van a recoger los gases desprendidos.

Se gradúa la terminación capilar del tubo que hace llegar el líquido y la temperatura de esta región del tubo, de modo que vengan a pasar unos 10 cm.^{3} por hora. Manteniendo la región del cobre reducido a 400°, la reacción no marcha apenas (hay poco desprendimiento de gases). Cuando la temperatura va subiendo, la reacción va más de prisa, y a los 450° el desprendimiento es muy regular.

Se emplean para la experiencia 20 gramos de abieteno, que se va haciendo pasar una serie de veces por el tubo. El desprendimiento total de

hidrógeno debiera ser de 10 litros; pero temiendo que el producto se alterase por una calefacción demasiado prolongada, se interrumpió cuando se habían recogido dos litros; no cabe, por lo tanto, esperar en el producto de reacción más que $^1/_5$ de su peso en reteno. Operando en estas condiciones de temperatura no se observa ninguna carbonización en el tubo.

En el líquido obtenido se investiga directamente la presencia de reteno. Para ello se oxida una parte por ácido crómico; dos gramos del producto diluídos con 10 cm.^{3} de ácido acético son tratados por la disolución de dos gramos de ácido crómico en ácido acético; la mezcla se hierve dos horas a reflujo. El líquido verde que se ha obtenido no separa nada por enfriamiento; pero al diluirlo con agua separa una substancia resinosa amarillenta. Se recoge por decantación y lava repetidas veces con agua. En el mismo matraz se trata por 5 cm.^{3} de disoiución comercial de bisulfito sódico, que la decolora y disuelve una buena parte. La disolución bisulfítica precipita al acidular con clorhídrico un polvo amarillo rojizo que, recogido y cristalizado de alcohol, funde a 190° (punto de fusión de la retenoquinona, 197°). Está, por lo tanto, demostrada la presencia del reteno en la mezcla.

Había aún que aislarlo. Para ello he sometido el producto a la destilación fraccionada a 10 mm. de presión. Se recoge una primera fracción hasta 185° de abieteno no alterado; luego una fracción casi tan importante hasta 205°, y finalmente una última fracción que destila ya con descomposición y se cuaja al enfriarse.

Esta última fracción, apretada contra un plato poroso, deja unos cristales que directamente funden a 82°; dos cristalizaciones de alcohol elevan el punto de fusión hasta el de reteno (98°).

De la fracción intermedia se obtiene, cristalizando de alcohol con poco ácido pícrico, cristales de picrato de reteno, de los que se obtiene el hidrocarburo.

Lo mismo que en la oxidación por azufre, en la deshidrogenación catalítica se obtiene reteno a partir del abieteno.

En la descarboxilación del ácido abietínico parece ser que no se desprende más que anhídrido carbónico.

La descarboxilación del ácido abietínico se efectúa, según Aschan, por un mecanismo especial. En lugar de separarse anhídrido carbónico, es óxido de carbono y agua lo que se separa, formándose un enlace etilénico más por separación del carboxilo.

Como la fórmula del reteno tiene con seguridad 18 átomos de carbono, me convenía conocer la composición de los gases desprendidos en la deshidrogenación catalítica para demostrar que, no desprendiéndose me-

tano, había que admitir forzosamente una fórmula en C_{19} para el ácido abietínico, como además lo requiere el análisis. Para ello he hecho un ensayo cualitativo quemando una pequeña parte del gas mezclado con aire por paso por un capilar con amianto platinado, demostrando después que apenas hay producción de carbónico.

Mis experiencias confirman las anteriores, y se puede admitir, con bastante seguridad, que la molécula del abieteno contiene el esqueleto del reteno; pero queda aún la duda de si no habrá trasposición molecular en el paso de ácido abietínico a abieteno.

ENLACES ETILÉNICOS

La presencia de un enlace etilénico en la molécula del ácido abietínico nunca ha sido dudada. El problema se presenta cuando se trata de saber si es uno o son dos los enlaces etílénicos.

El índice de yodo nos indica la presencia de dos enlaces etilénicos. Del mismo modo, por acción del bromhídrico se consigue la adición de dos moléculas obteniendo un dibromuro. Levy dice que por oxidación con permanganato en medio alcalino, ha conseguido obtener un ácido tetrahidroxilado bien caracterizado.

La adición del bromo no da datos tan claros.

Adicionando a la disolución del ácido abietínico en tetracloruro de carbono, enfriada en mezcla frigorífica, la disolución de dos átomos de bromo en tetracloruro de carbono, observé que al principio la adición se producía muy rápidamente, haciéndose mucho más lenta hacia el final, en que aparecía un ligero desprendimiento de bromhídrico. Al mismo tiempo se producía un sedimento cristalino. Este producto, que es muy poco estable, lo analicé, encontrando en él la proporción de bromo correspondiente al dibromuro del abietínico.

Operando en solución más diluída para que no se separe el dibromuro, y a temperatura ordinaria, se consigue hacer que la molécula absorba cuatro átomos de bromo; pero en estas condiciones hay un desprendimiente fuerte de bromhídrico y se obtienen productos que no quieren cristalizar.

Virtanen, que ha estudiado el ácido pinabietínico (el análogo del ácido abietínico en la miera de pinabeto), ha publicado sobre su constitución una memoria en los *Anales de Química Alemanes*. En ella deduce del distinto comportamiento del ácido para con el bromo, el bromhídrico y el hidrógeno naciente o en presencia de catalizadores, que este ácido con-

tiene en su molécula un enlace etilénico y un anillo de tres átomos de carbono. Supone además que este ácido es idéntico con el ácido abietínico del pino.

En el estudio de la hidrogenación catalítica del ácido abietínico por el método de Willstätter que he hecho en repetidas ocasiones en estos últimos años, se ve desde luego que la tendencia a hidrogenarse es muy distinta en los dos enlaces etilénicos. En disolución acética o etérea, la absorción de la primera molécula de hidrógeno en presencia de negro de platino se efectúa rápidamente y con facilidad; no así la segunda molécula, cuya absorción es difícil. Cabía suponer que en condiciones de cierta violencia se conseguiría por hidrogenación catalítica abrir el ciclo de tres átomos de carbono; he tenido que demostrar que en las condiciones de la experiencia el núcleo del trimetileno no se abre.

La hidrogenación catalítica la efectuaba antes por el método clásico de Willstätter, que no describiré aquí. La substancia la disolvía en éter o en ácido acético, y poniendo una cantidad suficiente de platino se consigue llevar la hidrogenación a buen término, aunque se tropieza con algunas dificultades. Willstätter acaba de encontrar que se hidrogena con mucha más rapidez si se regenera de vez en cuando el catalizador sacudiéndolo con aire. Se había observado que la actividad del platino va decreciendo conforme va durando el proceso catalítico; esta actividad vuelve a recuperar su primitivo valor si después de sacar el hidrógeno de la pera de hidrogenación se deja entrar aire y se sacude unos momentos con él. Naturalmente que en este caso hay que emplear como disolvente el ácido acético, porque el éter daría con el aire una mezcla tonante que podría estallar en presencia de una de las partículas de platino.

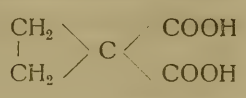
Como ejemplo citaré una hidrogenación de ácido abietínico: 10 gramos de ácido abietínico disueltos en 100 cm.^{3} de ácido acético, y con un gramo de negro de platino, se sacuden con hidrógeno. Cuando se han absorbido 545 cm.^{3} de gas, la reacción se hace muy lenta; se saca el hidrógeno y se sacude con aire, consiguiéndose que la absorción del gas se efectúe con la misma velocidad que al principio. Se repiten estas activaciones a los 935, 1095 y 1255 cm.^{3}, terminando la reacción cuando se han absorbido 1395 cm.^{3} de hidrógeno, lo que se consigue en veintinueve horas.

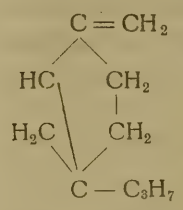
El producto de hidrogenación total es idéntico al que ya describió Sureda. La ventaja de este método está en que nunca se para la hidrogenación por cansancio del catalizador.

Como ya observó Sureda, la absorción de la primera molécula de hidrógeno se efectúa con mucha más rapidez que la de la segunda. Aprovechando este fenómeno he obtenido el ácido dihidroabietínico deteniendo

la hidrogenación cuando no ha sido absorbida más que una molécula. Es un cuerpo bien cristalizado que funde a 160°.

Para probar la resistencia del anillo del trimetileno he empleado este mismo método de las activaciones. He ensayado la hidrogenación del sabineno aislado de la esencia de sabina y el ácido vinacónico preparado por síntesis.





En el caso del sabineno, la hidrogenación se detiene de un modo brusco en el momento en que el enlace etilénico ha sido hidrogenado y no se consigue por hidrogenaciones que continúe.

En el caso del ácido vinacónico, no hay modo de hacer absorber hidrógeno a la molécula; y se demuestra que no se trata de una intoxicación del catalizador probando que si se añade benceno al líquido, la absorción de hidrógeno se produce rápidamente. Queda, por lo tanto, demostrado que en las condiciones de la experiencia no se abre el anillo de tres y que, por lo tanto, en el ácido abietínico existen dos enlaces etilénicos, si bien es verdad que poseen una reactividad muy distinta.

Se pudiera esperar que el permanganato en solución alcalina oxidaría el ácido abietínico por dar un dioxi y un tetraoxiácido. Así sucede en realidad; con el ácido abietínico que manejo se produce la oxidación de la sal sódica en disolución muy diluída por disolución de permanganato al 2 por 100, de modo que se decolora casi instantáneamente la cantidad de permanganato necesaria para oxidar el primer enlace doble. Si se pone la cantidad necesaria para oxidar los dos, la decoloración no se hace a 0°; hay que dejar el líquido a temperatura ambiente durante varias horas. Desgraciadamente, en ninguno de los casos he conseguido aislar ningún producto cristalino en la oxidación.

Levy describió un ácido tetrahidroxiabietínico obtenido por oxidación con permanganato. Obtiene primeramente un ácido amorfo que, tratado por acetona, no se disuelve totalmente y deja un residuo cristalizable. El rendimiento es muy malo y cabe pensar en que proceda de una impureza del ácido abietínico que emplea.

Las resinas que yo obtengo como producto de oxidación son totalmente solubles en la acetona.

He renunciado a hacer la oxidación total del producto por creer que se puede sacar muy pocos datos por este camino para deducir la constitución del cuerpo.

Finalmente, citaré, aunque yo no he trabajado en este capítulo, la oxidación del ácido abietínico de la colofonia por exposición al aire; se producen ácidos de composición no definida que se separan del abietínico por sus distintos caracteres de solubilidad y que parece que tienen un gran porvenir en la industria de los barnices.

CONCLUSIONES

1.ª El resultado del análisis elemental del ácido abietínico concuerda con la fórmula $C_{19}H_{28}O_2$ y no con la $C_{20}H_{30}O_2$ que parece deducirse de otros trabajos.

2.ª El ácido abietínico presenta un peso molecular doble por crioscopia en benceno, dando el peso normal por ebulloscopia en éter. Este hecho explica el que se haya supuesto que existe en forma de anhídrido en la colofonia.

3.ª Por descarboxilación, reacción especial con pérdida de óxido de carbono y agua, se obtiene un hidrocarburo, el abieteno, de carácter etilénico y del que no he conseguido separar el hidrocarburo saturado descrito por Schultze.

4.ª He conseguido hacer la deshidrogenación catalítica de este hidrocarburo por cobre caliente, obteniendo reteno del mismo modo que en la deshidrogenación por azufre.

5.ª En esta deshidrogenación no se produce más gas que hidrógeno, y como el abieteno procede del ácido abietínico por pérdida de un solo átomo de carbono, hay que admitir que la molécula del ácido no contiene más que 19 átomos de carbono.

6.ª En contra de la idea de Aschan, de que en la molécula del ácido abietínico existe un enlace etilénico y un ciclo de tres átomos de carbono, he demostrado de un modo seguro, por hidrogenación catalítica, que existen dos enlaces etilénicos.

7.ª He encontrado que el reteno, lo mismo que el fenantreno, no se dejan hidrogenar catalíticamente por el método de Willstätter, por contener un veneno del catalizador. El veneno desaparece al oxidar el hidrocarburo a la quinona correspondiente; pero tampoco en la hidrogenación de esta quinona se consigue pasar de la fase de hidroquinona.

Bibliografía del ácido abietínico.

J. Sureda.—*Sobre el ácido abietínico de la colofonia española.* Anales de la Soc. esp. de fís. y quím., t. 13, p. 176.

Ossian Aschan.—Ann. 424, p. 117. *Estudio del ácido pinabético.*

Virtauen.—Ann. 424, p. 150. *Estudio del ácido pinabético.*

Tschugaeff.—Ber. 46, p. 1.773. *Hidrogenación del ácido dextropimárico.*

Levy y Zeitschr.—Anorg. Chem. 81, p. 145. *Resumen de sus trabajos sobre el ácido abietínico.*

Bamberger.—Ber. 22, p. 3.365. *Relaciones de la fichtelita con el reteno y el ácido abietínico.* Ber. 53, p. 1.880. *Hidrogenación del reteno con yodhídrico.*

Schroeter.—Chem. Zeitung, 1920, p. 758. *Hidrogenación catalítica del fenantreno.*

Schultze.—Ann. 359, p. 134. *Estudio del aceite de colofonia.*

Easterfield.—Trans. Chem. Soc, 85, 1.241. *Abieteno.*

Madinaveitia y Sureda.—Anales de la Soc. esp. de fís. y quím. 10, 381; 11, 328. *Descripción del método de hidrogenación de Willstätter.*

Willstätter. Ber. 54, p. 113. *Método de las activaciones.*

Me limito a citar los trabajos más importantes; en ellos se podrá encontrar una recopilación de la bibliografía anterior.

Reactivo de extraordinaria sensibilidad para el ión cálcico y procedimiento cuantitativo volumétrico para los iones calcio y ferrocianhídrico

por

Teófilo Gaspar y Arnal

(Presentado por J. Rodríguez Mourelo, sesión de la Sección de Ciencias Físicas, el 11 de abril de 1923)

I

Habiendo sido la industria mi ocupación primordial y en fábricas de cemento, donde, como es sabido, se precisa la inspección constante del curso de fabricación y el conocimiento lo más exacto posible de los productos fabricados, principalmente el valor absoluto y relativo de su contenido en cal, por la influencia que ejerce sobre la resistencia del cemento y el perjuicio que representa un exceso para la estabilidad del volumen, he intentado con el presente trabajo, encontrar un procedimiento rápido, que pudiera sustituir con ventaja a los métodos clásicos de análisis.

Antes de exponer los resultados obtenidos, conviene reseñar sucintamente los principales procedimientos actualmente practicados para las determinaciones cuantitativas del calcio.

PRECIPITACIÓN POR MEDIO DEL OXALATO AMÓNICO

El procedimiento clásico para determinar el calcio consiste en precipitarlo por medio del oxalato amónico en disolución neutra o en presencia del amoníaco. Para ello, se debe poner un gran exceso de reactivo, hay que hervir largo rato, filtrar y lavar en caliente. El precipitado formado de oxalato cálcico, rara vez se deseca y se pesa. Unos lo calcinan para transformarlo en óxido y pesar éste, y otros lo tratan por ácido sulfúrico para obtener el ácido oxálico libre, que valoran con permanganato potásico.

El primer método, hay que ser un poco francos, tortura algún tanto el espíritu, a pesar de las indicaciones y precauciones que a todos se les ocurren, y de las hechas por Treadwel (calcinar hasta pesada constante, desecadores, descarbonatadores, etc., etc.), puesto que se trata de vencer la gran fuerza atractiva del óxido de calcio para el anhídrido carbónico atmosférico. Aun siendo el método descrito de buenos resultados (después haremos sobre esto algunas consideraciones) en la industria, y, en general, donde hubiese necesidad de hacer muchas determinaciones del ión calcio, serían acogidos de muy buen grado otros procedimientos que se presentasen para reemplazarlo.

El segundo método se ha extendido mucho y lo he seguido casi siempre. Sin embargo, además de ser, como el primero, algún tanto largo, la operación de tratar el precipitado por ácido sulfúrico hay que hacerla con ciertas precauciones. El mejor modo operatorio, según mi opinión, y de menos riesgo, es el siguiente: con un alambre de platino se horada el filtro, y echando agua caliente se hace caer el precipitado sobre un vaso de precipitar en caliente, en el que previamente se han puesto 150 a 200 c. c. de agua fria (temperatura del Laboratorio) y agregado poco a poco y agitando 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado (para una cantidad de cal alrededor de dos decigramos). Al hidratarse el ácido sulfúrico concentrado, se calienta el líquido; se completa el nivel térmico de 70°, agregando agua caliente. Las últimas porciones de precipitado, adheridas al filtro, son difíciles de eliminar, aunque se lave con agua sulfúrica; se procede a la valoración, y cuando se ha obtenido el tinte inicial se agrega el filtro y se sigue valorando. Este método tiene el escollo de la acción reductora del papel de filtro, y aun cuando el permanganato potásico se valora partiendo de carbonato cálcico de riqueza conocida, transformándolo en cloruro y operando en condiciones idénticas, es difícil establecer la correspondencia. Sin embargo, como digo anteriormente, este procedimiento se ha generalizado mucho.

PRECIPITACIÓN AL ESTADO DE SULFATO CÁLCICO

Existe en práctica otro procedimiento, utilizado por los descontentos del procedimiento del óxido cálcico y amantes acérrimos de los procedimientos gravimétricos: me refiero a la determinación del calcio en estado de sulfato cálcico. Se practica de varios modos, según la substancia de que se trata. Muchos lo utilizan a modo de comprobante de los procedimientos en estado de óxido y de carbonato. Describen la manipulación en

este caso diciendo: se echa sobre la capsulita de porcelana o crisol de platino, que contiene el carbonato cálcico o el óxido cálcico, ácido sulfúrico diluído, procurando evitar las proyecciones y que el sulfúrico esté ligeramente en exceso.

En el caso del carbonato, y cubriendo la capsulita con un embudo (para que tenga salida el carbónico), la operación es relativamente sencilla; pero en el caso del ataque del óxido, la experiencia aconseja admitir la posibilidad de que quienes lo practican no deben estar muy convencidos de la sencillez del procedimiento de ataque. Supuesto conseguido tener el problema atacado con sulfúrico diluído y en ligero exceso, hay que calentar muy dulcemente para eliminar el carbónico, completar el ataque para transformar el problema totalmente en sulfato y eliminar el exceso de sulfúrico. Después se calcina y se pesa.

Ha sido preconizado, y lo es, el procedimiento del sulfato para la determinación del calcio en las sales cálcicas de los ácidos orgánicos *(Treadwel,* página 67, tomo II, traduc. por C. Lana). El método operatorio es el siguiente: «La sal cálcica se incinera primero en un crisol de platino, que previamente se pesa; luego, se trata por sulfúrico diluído, teniendo cubierto el crisol con un vidrio de reloj, y se calienta en un baño de María, hasta que cese el desprendimiento de carbónico, que casi siempre lo hay; se lava el vidrio de reloj con agua sobre el crisol, se evapora el líquido todo lo posible, se desaloja el sulfúrico en exceso, calentando el crisol en posición inclinada (o también en baño de aire) y el residuo se calcina débilmente y se pesa.»

Existe otro modo de operar que lo describen diciendo: «Se trata la disolución (que debe contener la menor cantidad posible de ácido clorhídrico libre), por exceso de sulfúrico diluído y luego por cuatro volúmenes de alcohol; se deja en reposo doce horas, se filtra, se lava completamente con alcohol de 70 por 100, se deseca, se pone en un crisol de platino la mayor cantidad posible de precipitado, se incinera el filtro en la espiral de platino, se añaden las cenizas a la masa principal, se calcina débilmente y se pesa.»

La simple lectura de la exposición rechaza el empleo del procedimiento, por no aparecer sus ventajas por parte alguna, aunque creo que de la insolubilización del sulfato cálcico por el alcohol no se ha sacado todo el partido que hay derecho a esperar.

Ahora dos palabras acerca de la calcinación del sulfato cálcico, que pueden hacerse extensivas a la obtención del óxido y al procedimiento del carbonato que expondremos después.

Respecto de la calcinación del sulfato cálcico, unos sostienen la diso-

ciación del sulfato cálcico en anhídrido sulfúrico más óxido cálcico, como Treadwel; y otros dicen que calentando durante una hora al rojo obscuro 0,2052 gramos de sulfato cálcico permanecieron invariables; pero calentados una hora con toda la llama del mechero Teclu, perdieron 0,0004 gramos, y calentados durante una hora con el soplete, perdieron 0,0051 gramos (J. Weber).

A propósito de ello, pudiéramos recordar el hecho que sigue: si en un horno vertical de cemento se introducen mezclas que contengan sulfato cálcico, los productos calcinados siguen teniendo sulfato cálcico, algún tanto reducido a sulfuro por el carbón, a pesar de alcanzar temperaturas próximas a 1.500°. Los trabajos de MM. Pierre Jolibois et Bouvier *(Comp. Rend.*, 9 mai 1921, pág. 1.182) acerca de la reversibilidad de la reacción carbonato cálcico = carbónico + cal tienden a demostrar que, una vez sometido el carbonato cálcico a la acción intensa y prolongada del fuego, no se produce la descomposición completa del carbonato en anhídrido y óxido, ni que el carbónico y la cal puestos en presencia reaccionan completamente para formar carbonato cálcico o, por lo menos, se aminoran las velocidades de reacción de modo considerable, y atribuyen el hecho a la formación de disoluciones sólidas, más o menos complejas, de cal en carbonato cálcico y de carbonato cálcico en cal, tomando el concepto del cuerpo disolvente y cuerpo disuelto en sentido cuantitativo.

En esto, algo debe haber de comprobante en el siguiente hecho (y volvamos otra vez a la industria de los cementos): en los clinkers (escoria que produce la mezcla de carbonato cálcico y arcilla al ser calcinados) se atribuye, y muchas veces con razón, su propiedad expansiva a un exceso que posee de cal libre. Planteado el problema en estos términos, debía tener una solución inmediata: hidratada la cal, debe desaparecer la expansión; y aunque al fin así sea, las cosas no ocurren tan sencillamente. Todos los clinkers se riegan con agua, al salir de los hornos, en cantidad más que suficiente para extinguir la cal libre, y si se hacen ensayos más o menos mediatos—de uno a diez días—el cemento sigue expansivo y al cabo de algunos meses desaparece la expansión. Es decir, la cal, en esas condiciones, no se hidrata ni carbonata con la velocidad con que lo hace en las condiciones ordinarias.

Las fuerzas químicas sufren variaciones a elevadas temperaturas, para mí tan importantes, que el día que se conozcan, seguramente nos iniciaremos en el conocimiento de aquéllas.

DETERMINACIÓN DEL CALCIO EN FORMA DE CARBONATO CÁLCICO

Este procedimiento no se ha generalizado, por no haberse estudiado las condiciones de precipitación cuantitativa de las sales cálcicas por el carbonato amónico, en presencia del amoníaco.

La reacción entre el cloruro cálcico y el carbonato amónico, en presencia del amoníaco, es bastante reversible, para que la precipitación no sea completa en presencia de mucho cloruro amónico.

«El problema se trata por amoníaco y se agrega carbonato amónico en exceso y se hierve hasta que el precipitado se vuelva cristalino. Se filtra, se deseca, se calienta moderadamente y se pesa. Después se agrega carbonato amónico para transformar en carbonato la parte de óxido que pudo formarse, si hubo descomposición del precipitado, y se calienta en baño de María para desecar y se calcina levemente.»

En este procedimiento—aun suponiendo que la precipitación fuese completa—existirían dificultades ante la duda del grado de descomposición del carbonato cálcico. Sería preferible tratar por un exceso de disolución valorada de ácido clorhídrico o nitrico, y valorar el exceso de ácido por medio del hidrato sódico, poniendo fenolftaleína como indicador.

II

Lo expuesto en el capítulo anterior es esencialmente lo conocido, hasta ahora, acerca de las determinaciones cuantitativas del calcio.

Sin dejar de estimar los bonísimos servicios que han prestado y prestan los procedimientos descritos, existía la necesidad de encontrar algo suficientemente exacto, a la par que breve, para las determinaciones cuantitativas de dicho cuerpo. En ello había pensado algunas veces, viendo si podría sacarse partido de algunas de las reacciones del calcio; pero lo conocido, al ser consagrado por la práctica de cerca de un siglo (me refiero a la reacción con el oxalato amónico), presentaba una serie de obstáculos para el intento, pues daba la sensación de ser definitivo. Sin embargo, existe una reacción de las sales cálcicas que explicada por el doctor Piñerúa, en la clase de análisis químico del doctorado de Ciencias Químicas, llamaba extraordinariamente mi atención. Me refiero al precipitado que se forma cuando se trata una disolución de cloruro cálcico por el ferrocianuro potásico, en presencia de una disolución saturada de

cloruro amónico. El precipitado es blanco, de aspecto coloide. Responde a la fórmula del ferrocianuro cálcico amónico (Koninck, al citar en su obra de análisis químico dicha reacción, dice que H. Rose la describía en su obra, edic. 1859).

En la monografía del ferrocianuro potásico que se encuentra en los libros, y al tratar de su obtención, hablan del ferrocianuro cálcico potásico, como producto intermedio, y en la somera descripción que de él se hacen lo presentan como un cuerpo blanco, o blanco amarillento, poco soluble en agua. El procedimiento seguido para la obtención del ferrocianuro potásico, partiendo de la mezcla Lamming, después de agotada en la depuración del gas del alumbrado, lo sintetizan, entre otras, con las siguientes reacciones:

$$Fe_7(CN)_{18} + 6Ca(OH)_2 = 4Fe(OH)_3 + 3Fe(CN)_6Ca_2,$$

$$Fe(CN)_6Ca_2 + 2ClK = Fe(CN)_6CaK_2 + Cl_2Ca,$$

$$Fe(CN)_6CaK_2 + CO_3K_2 = Fe(CN)_6K_4 + CO_3Ca.$$

PRECIPITACIÓN DEL ION CALCIO EN LOS ESTADOS DE FERROCIANUROS CÁLCICO POTÁSICO Y DE FERROCIANURO CÁLCICO AMÓNICO

Al tratar una disolución de sal cálcica por el ferrocianuro potásico, no observé precipitado alguno (sin duda, la concentración de los reactivos no era la suficiente). En cambio (después de haber preparado una disolución saturada de cloruro amónico), hice la reacción de la sal cálcica, más cloruro amónico (disol. saturada), más ferrocianuro potásico, y obtuve un precipitado abundante de ferrocianuro cálcico amónico; herví y filtré (a la temperatura ordinaria el líquido pasaba turbio por papel de filtro ordinario). El líquido filtrado, tratado por el oxalato amónico, dió un precipitado abundante, quedando así demostrado que la precipitación efectuada no había sido cuantitativa. Lo filtrado, que estaba completamente claro, empezó a enturbiarse ligeramente, por lo que volví a hervir y luego a filtrar, recogiendo sobre el filtro un cuerpo azulado. El líquido filtrado volvió a enturbiarse, y repetí la operación, diluyendo antes de hervir, y nuevamente al filtrar recogí precipitado, esta vez de color azul más intenso. Me encontraba en presencia de los complejos indicados por Moissan, cuyo desdoblamiento ha sido objeto de varios estudios. Finalmente, evaporé a sequedad, disolví con agua, filtré, y en el líquido filtrado investigué la presencia del calcio, siendo el resultado positivo. A pesar de las precipi-

taciones parciales habidas, el calcio no se precipitaba cuantitativamente.

Ensayé dicha reacción del ferrocianuro potásico y del cloruro amónico, con el cloruro de estroncio y el cloruro bárico, con resultado afirmativo, aunque, al parecer, mucho menos intenso que con el cloruro cálcico. También hice la reacción con el cloruro magnésico. Fué positiva, pero más lenta.

Por último, hice la reacción solamente con el ferrocianuro potásico y el cloruro amónico, en disolución saturada, y al poco tiempo apareció un precipitado amarillo verdoso, que se fué acentuando extraordinariamente.

Todos los precipitados obtenidos parecían poco solubles en ácido acético, pero muy solubles en los ácidos minerales.

PRECIPITACIÓN DEL CALCIO EN ESTADO DE FERROCIANURO CÁLCICO POTÁSICO EN UN MEDIO ACUOSO ALCOHÓLICO AL 50 POR 100

En vista de los resultados anteriores, traté de investigar las condiciones de precipitación, para que la reacción, cloruro cálcico, más cloruro amónico, más ferrocianuro potásico, fuese prácticamente cuantitativa.

Hice la reacción en presencia de alcohol absoluto, y como el precipitado que se formó pasaba a través del filtro y tenía necesidad de estudiar la precipitación, intenté aprovechar la posible sedimentación del precipitado, para operar sobre el líquido decantado.

Para ello traté, en un vaso de precipitado de 500 c. c. de capacidad, 25 c. c. de disolución de cloruro cálcico, 50 c. c. de disolución saturada de cloruro amónico, 100 c. c. de alcohol absoluto y un gran exceso de ferrocianuro potásico (echándolo sólido para asegurarme de que había cantidad suficiente para la precipitación, pues ignoraba la concentración de los reactivos). Agité bien, cubrí el vaso y lo dejé en reposo. Al día siguiente el precipitado estaba en el fondo y la parte superior era transparente. Decanté un poco del líquido e investigué el calcio con el oxalato amónico. La reacción fué negativa. El problema empezaba a resolverse.

Hice numerosas reacciones en condiciones análogas, y los resultados fueron los mismos. Intenté filtrar, y el líquido (salvo las primeras porciones) pasaba turbio. Supuse si el precipitado sería coloide, y como me encontraba con la dificultad de no poder hervir, por la presencia del alcohol, apelé a salificar fuertemente el problema. Obtuve un excelente resultado con el acetato sódico. Filtré y lavé repetidas veces con una disolución alcohólica de acetato sódico; evaporé a sequedad el líquido filtra-

do, lo disolví con agua, filtré e investigué lo filtrado con el oxalato amónico, no obteniendo precipitado alguno, lo cual permitía afirmar que la precipitación del calcio había sido cuantitativa. Tampoco noté la presencia del calcio con el espectroscopio.

En vista de los resultados obtenidos me decidí a realizar determinaciones cuantitativas, para lo cual preparé disoluciones valoradas de acetato cálcico y de ferrocianuro potásico.

Las condiciones en que tenía que efectuarse la reacción no me satisfacía, principalmente por la reacción entre el cloruro amónico y el ferrocianuro potásico, por lo que la hice entre el ferrocianuro potásico y el cloruro cálcico, en presencia del alcohol y agregando acetato sódico, para efectuar la filtración. El resultado fué satisfactorio: en el líquido filtrado no existía calcio. La reacción seguía siendo cuantitativa.

La precipitación en las condiciones dichas presentaba un obstáculo. El ferrocianuro potásico es insoluble en el alcohol, según dicen algunos autores y pude comprobar yo mismo. Naturalmente, el definir el precipitado, y por tanto deducir aplicaciones, era asunto muy complejo. Pero observé que diluyendo el precipitado de ferrocianuro potásico en alcohol, se disolvía; la dificultad por este lado estaba resuelta, mas el problema volvía a plantearse. ¿La dilución necesaria para que el ferrocianuro potásico fuese soluble perjudicaría la insobilización de la sal cálcica? Por tanteos llegué a fijar tales condiciones empleando alcohol de 50° aproximadamente; a la concentración de reactivos en que operaba, la sal potásica era soluble y permanecía insoluble la sal cálcica.

La cuestión presentaba un punto obscuro. Para filtrar necesitaba agregar disolución concentrada de acetato sódico, lo que me preocupó algunos días, hasta que me decidí a prescindir de él, intentando filtrar con filtro de papel de cenizas conocidas. El líquido al principio pasaba turbio; pero noté que después lo hacía transparente. Separé las primeras porciones turbias, y las agregué al resto sin filtrar, logrando que la filtración se hiciera en inmejorables condiciones. La filtración (como casi todas las que se hacen en frío, sin trompa ni tubo de sifón, etc., etc.) es bastante lenta.

El que las primeras porciones pasasen turbias y después transparentes, lo creo fácilmente explicable. El tamaño de los poros permitía el paso del precipitado; a medida que la filtración se realizaba, se achicaban los espacios libres hasta hacerla completa. En todas las filtraciones humedecía previamente el papel de filtro con alcohol de 50 por 100.

COMPOSICIÓN DEL PRECIPITADO, PROBLEMAS DEL INDICADOR

Obtenidas las condiciones de precipitación cuantitativa de las sales cálcicas por el ferrocianuro potásico, quise deducir aplicaciones para determinaciones cuantitativas, por volumetría de precipitación. Aquí surgió otra dificultad, quizá la más fácilmente resuelta, conforme luego veremos, y que, sin embargo, constituyó nuestra obsesión durante mucho tiempo. Me refiero al indicador.

El problema era poco soluble, e insoluble en ácido acético, pero muy soluble en los ácidos minerales, lo que impedía el empleo de los indicadores corrientes de las volumetrías con ferrocianuros (cloruro férrico, sulfato de cobre, nitrato de uranilo, etc.), puesto que al empezar la determinación volumétrica obteníamos, al toque inicial, la coloración, cosa que teóricamente era de prever. Desde el primer momento fijé mi atención en el molibdato amónico $MO_7O_{24}(NH_4) + 6H_2O$ (el ferrocianuro de molibdeno fué presentado al VI Congreso de Química aplicada, celebrado en Roma en 1906, por H. Nissesom y W. Kehenbeil). Pero ocurría al emplearlo que si la sal cálcica utilizada hallábase en estado de acetato, los tintes eran precisos, mientras que empleando la disolución de cloruro cálcico no obtenía valores proporcionales, y esto me obligó a prescindir de él. Luego empleé el siguiente indicador: 2 a 3 gotas de cloruro férrico + 30 c. c. de disolución saturada de cloruro amónico + 20 c. c. de otra disolución de ácido tartárico (una parte por dos de agua) y amoníaco, hasta reacción completamente alcalina. Reemplacé el toque tangencial de las gotas puestas en un papel de filtro, por echar unas gotas del indicador en los pocillos de una pieza de porcelana blanca (de las empleadas corrientemente en volumetrías con indicador externo), agregando otras gotas de ácido acético. Con ello obtenía resultados diversos: unas veces eran proporcionales y otras no. Indudablemente influía la acción del ácido acético sobre el reactivo, según llegase o no a poner algo de ácido clorhídrico en libertad. Con estas incertidumbres me decidí a analizar el precipitado formado con el ferrocianuro y la sal cálcica. Y con objeto de uniformar los procedimientos de trabajo, para que los resultados obtenidos fueran comparables, operé por procedimientos volumétricos, referidos a manganimetrías, por ser los tintes muy sensibles, además de poder establecer fácilmente las equivalencias, partiendo de una disolución de permanganato potásico, valorándola en cantidad absoluta con el oxalato potásico.

Para ello hice lo siguiente:

1.° Preparé una disolución de permanganato potásico disolviendo 64,74 gramos en 2.000 c. c. de agua.

2.° Pesé 6,41 gramos de carbonato cálcico, los transformé en cloruro e hice una disolución de 1.000 c. c.

3.° Valoré el permanganato potásico en calcio, partiendo de 0,627 gramos de carbonato cálcico (igual al empleado para hacer la disolución de sal cálcica); el ácido oxálico procedente del oxalato cálcico correspondiente redujo 37 c. c. de permanganato potásico.

4.° Valoré el permanganato potásico por el procedimiento de Sorensen con el oxalato potásico. Hice dos pesadas: 1.°, de 0,643; 2.°, de 0,325 gramos respectivamente. Redujeron las siguientes cantidades de permanganato:

1.°	0,643 grs. de oxalato,	22,5 c. c. de permanganato potásico.
2.°	0,325 »	»	11,1 »	»	»

5.° Valoré una disolución de ferrocianuro potásico (9,153 grs. en 500 c. c. de agua) con el permanganato potásico.

Resultado:

50 c. c. de ferrocianuro,	6,0 c. c. de permanganato.
100 »	»	12,2 »	»

Estos resultados condujeron a las siguientes equivalencias:

1 c. c. de permang. = 0,006776 grs. de Ca = 0,015246 de ácido oxálico, procedente del oxalato cálcico.
1 » » = 0,0285 grs. de oxalato potásico = 0,0153 grs. de ác. oxálico.
1 » » = 8,38 c. c. de disol. de ferrocian. = 0,0153 » »

Y como la reacción de oxidación de los ferrocianuros o, mejor dicho, del ácido ferrocianhídrico se puede escribir:

$$2Fe(CN)_6H_4 + O = H_2O + 2Fe(CN)_6H_3$$

y la del ácido oxálico

$$C_2O_4H_2 + O = H_2O + 2CO_2,$$

se corresponderán, a igualdad de cantidad de oxígeno, dos moléculas de ferrocianhídrico o ferrocianuro por una de ácido oxálico, por lo cual podremos escribir:

$$\frac{2\ P.\ m.\ Fe(CN)_6K_4}{P.\ m.\ C_2O_4H_2} = \frac{2 \times 368,3}{90}$$

y establecer la proporción:

$$\frac{2 \times 368,3}{90} = \frac{x \times 8,38}{0,0153},$$

siendo

$$x = \frac{2 \times 368,3 \times 0,0153}{90 \times 8,38} = 0,015 \text{ gr.}$$

cantidad de ferrocianuro potásico en un c. c. de disolución y en 500 c. c. = 7,5 grs. El valor teórico correspondiente a los 9,153 grs. de ferrocianuro con 3 H_2O es igual a 7,97 grs., por lo que la riqueza del ferrocianuro empleado es de (7,5 : 7,97), multiplicado por 100 = 94,11 por 100. Calculada en ferrocianuro al 100 por 100.

ANÁLISIS DEL PRECIPITADO

Puse en un vaso 20 c. c. de disolución de cloruro cálcico, agregué 100 c. c. de alcohol 50 por 100 y un exceso de ferrocianuro potásico sólido, agité y filtré. Lavé el precipitado con alcohol de 50 por 100. En un vaso de 500 c. c. puse 300 c. c. de agua y 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, eché el precipitado y valoré con permanganato potásico. De esto se gastaron 3,9 c. c. Por lo tanto,

$$3,9 \times 8,3 \times 0,015 = \text{cantidad de ferrocianuro} = 0,48555,$$

$$20 \times 0,00256 = \text{cantidad de calcio (supuesto el carbonato cálcico de 100 por 100)} = 0,0512,$$

$$\frac{\text{P. m. } Fe(CN)_6K_4}{\text{P. a. de Ca}} = \frac{368,3}{40} = 9,2075, \quad \frac{0,48555}{0,0512} = \frac{4855,5}{512} = 9,4.$$

Esto pone de manifiesto que el cuerpo formado es el ferrocianuro cálcico potásico; sin embargo, hice las siguientes determinaciones:

Otros	20	c. c.	de disol.	$Cl_2Ca + Fe(CN)_6K_4 + \ldots$	= 3,8	de	MnO_4K
»	10	»	»	»	... = 2,0	»	
»	30	»	»	»	... = 5,8	»	
»	50	»	»	»	... = 9,7	»	

que dan las siguientes relaciones:

$$\frac{472,1}{51,2} = 9,22, \quad \frac{249,0}{25,6} = 9,75, \quad \frac{722,1}{75,8} = 9.52, \quad \frac{1207,65}{128} = 9,43.$$

Analizado el precipitado, emprendí el estudio de los indicadores, usando simultáneamente el de las gotas de cloruro férrico, más cloruro amónico, más ácido tartárico, más amoníaco y el molibdato amónico. En dos

de los pocillos de la porcelana puse la sal de hierro y de amonio, y en el otro el molibdato amónico. Acidifiqué los dos con acético. En seguida se puso de manifiesto la exactitud del molibdato (mejor dicho, del ácido molíbdico). Como anteriormente no había obtenido tan excelentes resultados, volví a operar sin acidificar, desapareciendo la exactitud, por lo cual acidifiqué nuevamente y obtuve los valores siguientes:

1.°	15	c. c.	de disol.	Cl_2Ca	emplearon	25	c. c.	de disol.	de $Fe(CN)_6K_4$
2.°	15	»	»	»	»	24	»	»	»
3.°	30	»	»	»	»	47,5	»	»	»
4.°	10	»	»	»	»	15,9	»	»	»
5.°	5	»	»	»	»	8	»	»	»
6.°	20	»	»	»	»	32,8	»	»	»
7.°	25	»	»	»	»	40,7	»	»	»
8.°	10	»	»	»	»	16	»	»	»

Agotada la disolución de ferrocianuro, preparé otra para usarla al día siguiente (9,41 grs. de ferrocianuro en 500 c. c. de agua). Estas determinaciones fueron ya lo suficientemente exactas para demostrar la bondad de la reacción. No debiendo olvidar tampoco la influencia ejercida por la costumbre de percibir los tintes.

1.°	10	c. c.	de disol.	Cl_2Ca	= 15,3	c. c.	de disol.	de $Fe(CN)_6K_4$	
2.°	10	»	»	»	= 15,3	»	»	»	
3.°	5	»	»	»	= 7,65	»	»	»	
4.°	20	»	»	»	= 30,6	»	»	»	
5.°	30	»	»	»	= 45,9	»	»	»	
6.°	8	»	»	»	= 12,2	»	»	»	
7.°	12	»	»	»	= 18,4	»	»	»	
8.°	18	»	»	»	= 27,5	»	»	»	
9.°	25	»	»	»	= 38,2	»	»	»	
10.	16	»	»	»	= 24,5	»	»	»	
11.	35	»	»	»	= 53,6	»	»	»	
12.	40	»	»	»	= 61,2	»	»	»	
13.	6	»	»	»	= 9,2	»	»	»	
14.	24	»	»	»	= 38,8	»	»	»	

Hemos de advertir que cuando operábamos hasta con 10 c. c. de disolución de cloruro cálcico, poníamos 50 c. c. de alcohol de 50 por 100; de 10 a 20 se ponían 100; de 20 a 30, 150, y de 40 a 50, 200; agregando alcohol de 95°, hasta obtener el promedio en la disolución de alcohol de 50 por 100.

CONSECUENCIAS DE LOS RESULTADOS ANTERIORES

En análisis volumétrico (y realmente ocurre lo mismo en el gravimétrico) no se hacen medidas absolutas, sino relativas. Pero dentro de esta relatividad se producen acentuaciones en el volumétrico. Así podemos obtener una precipitación completa empleando un exceso de reactivo, quitando después el exceso de éste, quedando puestas en presencia las cantidades de formación, según la ley de Proust. En las volumetrías con indicador, hacemos valoraciones en presencia de un exceso de reactivo, y precisamente éste es su fundamento, siendo cualidad de la operación y del operador el menor exceso apreciado o, por lo menos, la igualdad necesaria para obtener resultados proporcionales. De ello se origina la práctica seguida de obtener los factores partiendo de disoluciones tipos del cuerpo que se ensaya y que, como es natural, hemos seguido. No obstante, pongo también las relaciones estequiométricas entre el ferrocianuro potásico y el ión calcio para formar el ferrocianuro cálcico potásido, deduciendo las obtenidas al emplear volúmenes de una y otra disolución.

Hemos obtenido los factores partiendo de que 10 c. c. de disolución de cloruro cálcico (obtenida como hemos dicho antes), necesitaban 15,3 centímetros cúbicos de disolución de ferrocianuro (9,41 grs. en 500 c. c. de agua), haciéndola extensiva proporcionalmente a las primeras determinaciones con la disolución de ferrocianuro de 9,153 grs. en 500 c. c. de agua.

Resultan los siguientes factores:

Para las primeras determinaciones:

1 c. c. de disol. de ferrocianuro = 0,001707 grs. de ión calcio,

y para las segundas,

1 c. c. de disol. de ferrocianuro = 0,001673 grs. de ión calcio.

Disolución de Cl_2Ca — *Cm.*³	Disolución de $Fe(CN)_6K_4$ — *Cm.*³	Cantidad de Ca en la disolución — *Grs.*	Cantidad de $Fe(CN)_6K_4$ en disol. — *Grs.*	Relación $Fe(CN)_6K_4$ / Ca	Cantidad hallada de Ca	Error por 100 de Ca
PRIMERAS DETERMINACIONES VOLUMÉTRICAS						
1.—15	25	0,0384	0,3750	— 9,770	— 0,0427	— 9,63
2.—15	24	0,0384	0,3600	— 9,374	— 0,0410	— 6,77
3.—30	47,5	0,0768	0,7125	— 9,277	— 0,0810	— 5,59
4.—10	15,9	0,0259	0,2385	— 9,316	— 0,0270	— 5,86
5.— 5	8	0,0128	0,1200	— 9,374	— 0,0137	— 7,03
6.—20	32,8	0,0512	0,4920	— 9,609	— 0,0560	— 9,37
7.—25	40,7	0,0640	0,6105	— 9,539	— 0,0695	— 8,35
8.—10	16	0,0256	0,2400	— 9,575	— 0,0273	— 6,68
SEGUNDAS DETERMINACIONES						
1.—10	15,3	0,0256	0,205	— 9,217	— 0,0256	— (0,00) med.
2.—10	15,3	0,0256	0,2359	— 9,217	— 0,0256	— (0,00) tipo.
3.— 5	7,65	0,0128	0,1180	— 9,218	— 0,012798	— (0,015)
4.—20	30,6	0,0512	0,4719	— 9,216	— 0,05119	— (0,019)
5.—30	45,9	0,0768	0,7078	— 9,216	— 0,07679	— (0,013)
6.— 8	12,2	0,02048	0,1881	— 9,193	— 0,02041	— (0,34)
7.—12	18,4	0,03072	0,2377	— 9,235	— 0,03078	— (+ 0,19)
8.—18	27,5	0,04608	0,4241	— 9,203	— 0,04601	— (— 0,15)
9.—25	38,2	0,0640	0,5897	— 9,204	— 0,06391	— (— 0,14)
10.—16	24,5	0,04096	0,3778	— 9,223	— 0,04098	— (+ 0,05)
11.—35	53,6	0,0896	0,8286	— 9,224	— 0,08967	— (+ 0,07)
12.—40	61,2	0,1024	0,9438	— 9,216	— 0,10238	— (— 0,019)
13.— 6	9,2	0,01536	0,1419	— 9,237	— 0,01539	— (+ 0,19)
14.—24	36,8	0,06144	0,5675	— 9,236	— 0,06156	— (+ 0.20)

El valor teórico de la relación

$$\frac{Fe(CN)_6K_4}{Ca} = 9{,}207.$$

SENSIBILIDAD DE LA REACCIÓN ENTRE EL IÓN CALCIO Y EL FERROCIANURO POTÁSICO, EN MEDIO ALCOHÓLICO DE 50 POR 100

La disolución de cloruro calcio que empleamos tiene, por 1 c. c., gramos 0,00256 de calcio (suponiendo que el CO_3Ca de que partimos tenga una riqueza de 100 por 100. La valoración del permanganato potásico con el oxalato potásico conduce al valor de 99,86 por 100).

Hicimos las siguientes operaciones:

10 c. c.	de disol.	los diluímos	hasta	100 c. c.	La reac.	con 1 c. c.	fué pos. intensa.
5 »	»	»	100 »	»	1 »	»	
2 »	»	»	100 »	»	1 »	»	
1 »	»	»	100 »	»	1 »	marcada.	
1 »	»	»	200 »	»	1 »	muy débil.	

(Hubo necesidad de agitar.)

Por tanto, la sensibilidad de la reacción viene dada por la relación

$$\frac{0{,}00256}{200} \text{ grs.} = 0{,}0128 \text{ mg.}$$

Estamos en presencia de un reactivo de sensibilidad comparable a la del oxalato amónico.

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA, POR VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN, DE LOS FERROCIANUROS SOLUBLES

Todo lo anterior permite, además de la determinación cualitativa del ión calcio y cuantitativa por volumetría, la determinación cuantitativa, por volumetría, de los ferrocianuros, mediante valoración de retorno, con una disolución valorada de ferrocianuro potásico (haremos notar que los ferricianuros no dan esta reacción).

El modo de operar es el siguiente: en un vaso de precipitar se ponen 10, 20, 30... c. c. del ferrocianuro problema y se añaden 10, 20, 30... centímetros cúbicos de una disolución valorada, en ferrocianuro potásico, de cloruro cálcico; se agrega alcohol suficiente para que la disolución quede al 50 por 100 de alcohol. Se agita y se valora el exceso de sal cálcica con ferrocianuro valorado. La cantidad gastada en esta valoración se resta del valor en ferrocianuro de los c. c. de cloruro cálcico que hemos agregado.

Llamando X, a la cantidad de ferrocianuro que contiene el problema en Y c. c. puestos del mismo;
» H, valor en ferrocianuro de la sal cálcica, y
» R, a los c. c. de ferrocianuro valorado, se tendrá:

$$\frac{X}{Y} = \text{cantidad de ferrocianuro por 1 c. c. del problema;}$$

$$X = H - R.$$

No debe olvidarse que empleamos siempre como indicador el molibdato amónico acidulado con ácido acético.

Repitiendo todo lo dicho, creemos haber tenido la fortuna de encontrar un reactivo excelente para las sales cálcicas, y haber resuelto el problema de la determinación volumétrica directa del ión calcio, con la precisión que hemos expuesto y que fácilmente se puede comprobar. La utilidad (que según mi modesto criterio) ha de reportar para la industria, la higiene, minería, etc., etc., y en general, donde convenga hacer numerosas determinaciones del ión calcio, el porvenir lo ha de decir. La reacción sirve, asimismo, por la determinación de ferrocianuros solubles, con igual exactitud que para el calcio, para su separación de los ferricianuros y para su valoración en presencia de éstos. En el caso de tener que hacer valoraciones de ferrocianuro en presencia de sales cálcicas, éstas se eliminan previamente por medio del carbonato potásico.

Por la exposición detallada que hemos hecho de nuestra labor, está suficientemente dicho el método operatorio; pero lo repetimos para aprovechar la ocasión de hacer algunas indicaciones.

VALORACIONES DE SALES CÁLCICAS POR EL FEROCIANURO POTÁSICO EN MEDIO ALCOHÓLICO DE 50 POR 100

Aun existiendo una amplitud considerable para las cantidades que se han de ensayar, sabemos que en las prácticas volumétricas es condición de sensibilidad y de precisión el operar con disoluciones diluídas. Claro está que no deben ser tan diluídas que pueda haber una desproporción muy grande entre las cantidades del problema y la concentración del reactivo, puesto que podría ocurrir, y valga la frase, que éste envolviera a aquél desde el primer momento, o, por el contrario, que necesitáramos emplear cantidades considerables de reactivo. No debemos olvidar que para facilitar la percepción del final de la reacción, necesitamos que un ligero exceso de reactivo dé el tinte necesario; para ello se deben preparar disoluciones aproximadamente normales de ferrocianuro potásico. Como la solubilización del ferrocianuro potásico en alcohol de 50 por 100 es función de su concentración, debemos operar con cantidades considerables de líquido, con objeto de conseguir las condiciones de solubilidad del reactivo y de insolubilidad del cuerpo formado. Por eso es conveniente que el volumen del problema con el líquido alcohólico sea de 300 a 400 c. c., por lo que conviene trabajar con recipientes de una capacidad por lo menos de 500 c. c.

Por condición de igualdad en los procedimientos operatorios, conviene, y en muchos casos es imprescindible, tener preparado el indicador y uti-

lizar siempre el mismo que se utilizó al sacar el factor. Para ello se disuelven en agua unos gramos de molibdato amónico, se agrega un poco de ácido acético, se agita y se guarda en un frasco con tapón esmerilado.

PRÁCTICA OPERATORIA

Se ponen de 10 a 30 c. c. del problema (o más, según del problema de que se trate), en un vaso de precipitar; se agrega alcohol etílico y se tiene aparte un prisma de porcelana blanca con pocillos, en los que se coloca previamente el indicador. En la bureta se pone el ferrocianuro. Dejamos caer unas gotas de éste y vemos aparecer el precipitado blanco (al filtrar el precipitado para hacer su análisis, observamos que tenía ligero tinte rosado, acaso producido por impurezas de los reactivos). Agitamos, y con el agitador de punta de goma, dejamos caer una gota sobre el indicador; seguimos dejando caer el ferrocianuro, agitamos y probamos con otra gota, hasta que el indicador empiece a pardear (o a adquirir el tinte para el operador más sensible y preciso). Si hacemos muchas sustracciones, restamos calcio al problema, por lo que la primera determinación debe servirnos de tanteo, y, por tanto, debe hacerse una segunda.

La operación es muy breve, cómoda y de exactitud conveniente.

MATERIAL NECESARIO

Disolución valorada de ferrocianuro potásico. La valoración puede hacerse partiendo de una sal cálcica (el carbonato cálcico, por ejemplo), transformada en cloruro y cuyo valor en calcio se conozca, o valorar el ferrocianuro potásico con permanganato potásico, sabiendo que la cantidad de calcio

$$C = \frac{\text{H, cantidad de ferrocianuro potásico gastado}}{\text{9,207 (valor teórico)}} \quad \text{ó} \quad \frac{H}{9{,}217},$$

valor práctico del que ya he hablado, u otra relación que obtenga el operador. Un vaso de precipitar de 500 c. c., un agitador con punta de goma, alcohol absoluto o de graduación superior a 70° (pero siempre conocida) para poder regular el promedio de 50 por 100, el indicador y una bureta de Morh.

CONCLUSIONES

1.ª Las sales cálcicas en disolución neutra o débilmente amoniacal precipitan en el medio alcohólico de 50 por 100 por el $Fe(CN)_6K_4$ desde cantidades superiores a 0,0128 mg. por c. c. de ión calcio. El precipitado es blanco, poco soluble en ácido acético y muy soluble en los ácidos minerales.

2.ª La precipitación anterior es cuantitativa.

3.ª La determinación cuantitativa, por volumetría de precipitación e indicador externo (molibdato amónico acidificado con acético), tiene la exactitud necesaria.

4.ª Los ferrocianuros solubles se determinan por volumetría de precipitación cuantitativamente, con disoluciones valoradas de cloruro cálcico y ferrocianuro potásico valorado, en medio alcohólico de 50 por 100 con indicador externo (el mismo que para las sales cálcicas), con excelentes resultados.

5.ª Para hacer las reacciones anteriores se precisa eliminar los cuerpos incompatibles.

6.ª No producen la reacción, como lo hace el ión calcio, los iones estroncio, bario y magnesio.

7.ª Los ferricianuros no reaccionan con las sales cálcicas en las condiciones que lo efectúan los ferrocianuros.

8.ª Los ferrocianuros se pueden separar de los ferricianuros por medio de disoluciones de cloruro cálcico, en medio alcohólico de 50 por 100.

9.ª Los ferrocianuros se pueden valorar en presencia de los ferricianuros por medio de la reacción indicada.

Madrid, 13 de marzo de 1923.

ÍNDICE

DE LAS MATERIAS CONTENIDAS EN ESTE TOMO

Páginas

Constitución de la Academia en 1.º de enero de 1922:

Académicos de número 5
Académicos Corresponsales nacionales 7
Académicos Corresponsales extranjeros 7
Estudio crítico de las medidas modernas, acerca de la densidad del oxígeno, por *E. Moles* 9
Nueva revisión de la densidad normal del gas oxígeno, por *E. Moles* y *F. González-Núñez* 38
Contribución al estudio de las funciones de Hadamard, por *Buenaventura Bassegoda* 66
Resolución de algunos problemas elementales en Mecánica relativista restringida, por *Pedro Puig Adam* 161
Los grupos de líneas no seriadas en el espectro del Calcio, por *Ángel del Campo* 217
Flujo de gases a través de tubos capilares, por *J. Palacios* 236
Estudios sobre series espectrales, I, por *Miguel A. Catalán* 257
Reseña de la segunda Asamblea general del Consejo Internacional de Investigaciones, celebrada en Bruselas del 25 al 29 de julio de 1922 323
Número atómico del celtio, por *G. Urbain* 328
Sobre la estructura del espectro de líneas del manganeso y su explicación por el método de los cuantos internos, por *A. Sommerfeld* 331
El paramagnetismo y la estructura del átomo, por *B. Cabrera* 348
Densidad normal del nitrógeno químico, por *E. Moles* 376
La constante magnética de los complejos crómicos y oxicrómicos, por *B. Cabrera* y *S. Piña* 385
Bifenilo. Historia y preparación de sus derivados, por *Juan Ferrer Tomás* 421
Informe de la obra titulada Metalografía aplicada a los productos siderúrgicos. Curso complementario dado en la Universidad de Oviedo el año 1921 por *Emilio Jimeno Gil*, catedrático de Química inorgánica de dicha Universidad 461
Perfeccionamiento del manómetro regulador de presión en los aparatos para medición de volúmenes gaseosos a presión constante, por *Enrique Hauser* 469

Wellcome

Sobre un sistema de geometría descriptiva del hiperespacio, por *Pedro M. González Quijano* 472
El origen del salitre, por *B. de Fiestas* 489
Estudio de la miera del pino, por *Antonio Madinaveitia* 524
Reactivo de extraordinaria sensibilidad para el ión cálcico y procedimiento cuantitativo volumétrico para los iones calcio y ferrocianhídrico, por *Teófilo Gaspar y Arnal* 553

SMITHSONIAN INSTITUTION LIBRARIES
3 9088 01224 1691